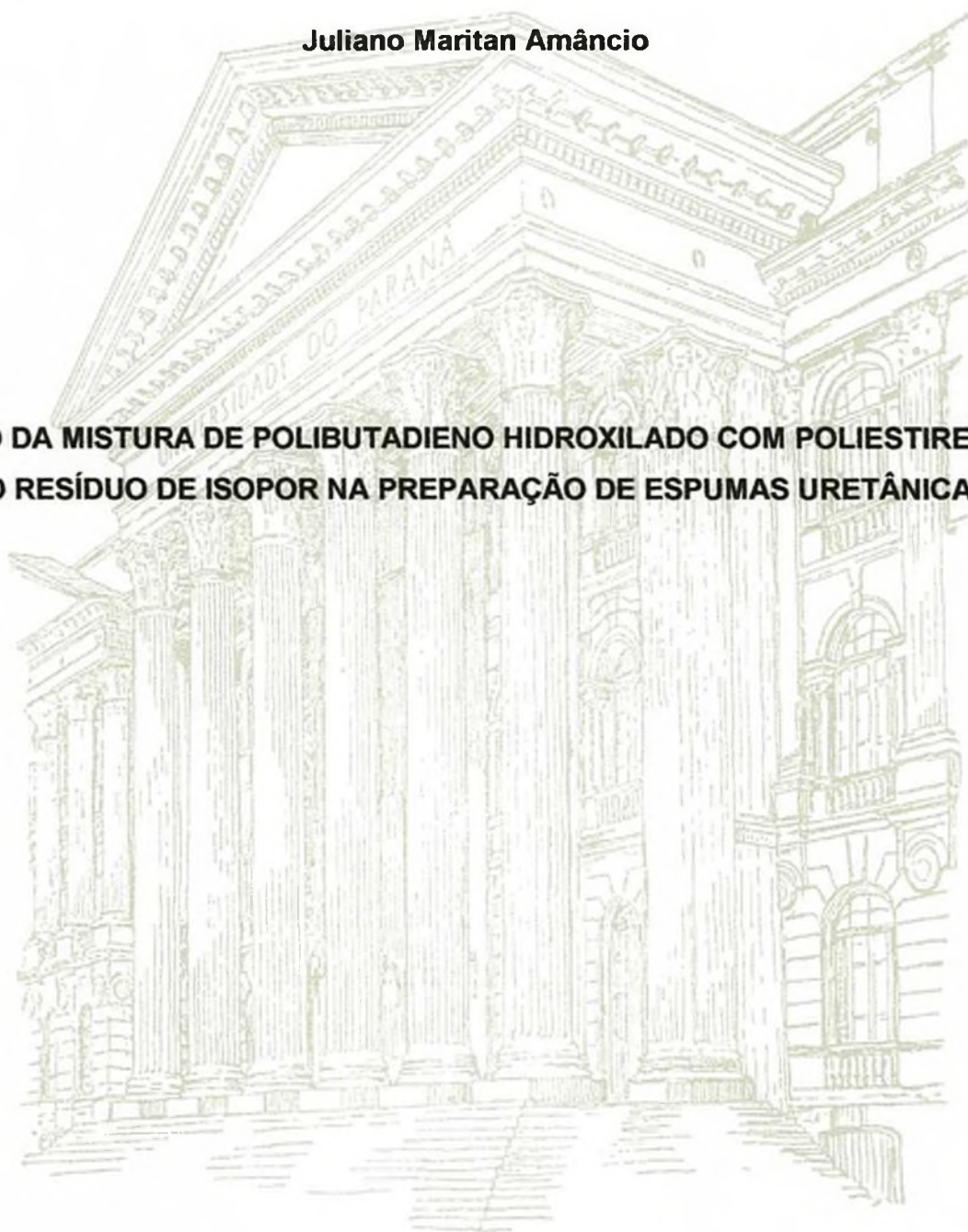


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Juliano Maritan Amâncio

**USO DA MISTURA DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO COM POLIESTIRENO
DO RESÍDUO DE ISOPOR NA PREPARAÇÃO DE ESPUMAS URETÂNICAS**



Abril - 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Juliano Maritan Amâncio

**USO DA MISTURA DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO COM POLIESTIRENO
DO RESÍDUO DE ISOPOR NA PREPARAÇÃO DE ESPUMAS URETÂNICAS**

Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do grau de Mestre em Química pelo
Programa de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Sônia Faria Zawadzki

Coorientador: Prof. Dr. Clodoaldo Machado

Abril - 2017

AM484u

Amâncio, Juliano Mantan

Uso da mistura de polibutadieno hidroxilado com poliestireno do residuo de isopor na preparação de espumas uretânicas / Juliano Maritan Amâncio. – Curitiba, 2017.

99 f. : il. color. : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Sônia Faria Zawadzki.

Coorientador: Clodoaldo Machado.

1. Poliestireno expandido. 2. Reciclagem. 3. Espumas de poliuretano.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Zawadzki, Sônia Faria. III. Machado, Clodoaldo. IV. Título.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO

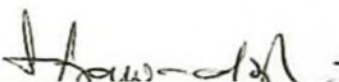
**USO DA MISTURA DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO COM
POLIESTIRENO DO RESÍDUO DE ISOPOR NA PREPARAÇÃO DE
ESPUMAS URETÂNICAS**

por

JULIANO MARITAN AMÂNCIO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

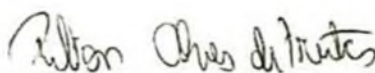
Orientador:



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 07 de abril de 2017.

Dedicatória

Dedico aos meus pais: José Márcio Amâncio e Amélia Cristina Maritan Amâncio, pelos esforços que fizeram para me sustentar; naquelas madrugadas frias que o senhor levantou para trabalhar; por aqueles salgados que a senhora preparou para vender; assim não deixaram me faltar nada e ainda conseguiram me dar muito amor.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki, pela orientação e carinho.

Aos colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Poliméricos – LAMAP pela companhia e conhecimento compartilhado.

À Mariana Rudnick dos Santos por ter sido meu braço direito nessa jornada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR pela oportunidade e compreensão aos momentos difíceis.

Ao Professor Dr. Marco Tadeu Grassi pelo incentivo no início dos estudos.

Ao Professor Dr. Francisco de Assis Marques que mais que um professor foi um educador.

Ao Professor Dr. Leandro Piovan com quem aprendi muito.

Aos Professores Dr. Rilton Alves de Freitas e Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi que contribuíram de forma relevante com o trabalho.

Ao Centro de RMN da UFPR pelas análises realizadas.

Aos colegas do Instituto Federal de Santa Catarina, Giovani Pakuszewski e Jucielle Kathiane Flores, pela ajuda no início do mestrado.

Aos colegas professores do IFSC que contribuíram trocando horário de aulas.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina que através do Edital 38/2015 PROPI concedeu-me oito meses de afastamento para realização do trabalho experimental.

Ao *My Boss*, Clodoaldo Machado, pelo exemplo e incentivo.

Ao Paulo Michels pela visita técnica e à empresa Termotécnica pela doação dos *pellets*.

Ao Renan Willian Fernandes Gomes pelo companheirismo, ajuda e preocupação.

RESUMO

Considerando suas características de leveza, praticidade e facilidade de processamento, os polímeros sintéticos figuram hoje como materiais essenciais para a vida do homem. Tanto em setores industriais, bem como em utensílios domésticos, a presença desses artefatos poliméricos se explica por suas sínteses, as quais, inclusive, permitem reciclar os resíduos durante a formação de produtos. Resíduos de poliestireno expandido (EPS), conhecido como isopor®, são materiais de fonte não renovável, sendo necessário buscar alternativas para sua reciclagem inserindo-o nas sínteses de novas composições poliméricas e, também, em processos de produção. Isto posto, este trabalho teve por objetivo apresentar a reciclagem de isopor a partir de uma nova tecnologia a qual pressupõe a utilização do polibutadieno hidroxilado, material este cuja composição é passível de ser inserida na cadeia produtiva da espuma de poliuretano. Para atingir o fim proposto, o resíduo de EPS — transformado previamente em *pellets* — foi misturado ao polibutadieno hidroxilado (PBH) através de um novo processo tecnológico que ofereceu condições tanto para a copolimerização radicalar quanto para a formação de uma blenda entre esses polímeros. Tal composição apresentou bom rendimento mássico, resultando em uma massa polimérica de alta viscosidade com duas temperaturas de transição vítrea próximas a -76°C e 82°C . Posteriormente, a mesma composição foi utilizada na formulação de espumas flexíveis de poliuretano, material polimérico de produção crescente no mundo e que possui inúmeras aplicações industriais e domésticas. Quando comparadas às espumas produzidas com o PBH puro, as espumas oriundas da nova composição apresentaram características morfo-térmicas distintas. Para além, as misturadas com poliestireno mostraram menor número de bolhas por área, menor flexibilidade, maior densidade aparente e eventos térmicos em temperaturas diferentes da espuma com PBH puro. Assim, concluiu-se, nesta pesquisa, que é possível utilizar os *pellets* de resíduos de EPS na produção de uma composição com o PBH, e, ainda, usar essa mesma composição na formulação de espumas de poliuretano com propriedades diferenciadas. Com isso, avulta-se mais uma alternativa para a utilização dos *pellets* de EPS reciclado, como, também, um aumento da possibilidade de elaborar composições que utilizam o resíduo de EPS e seu uso na cadeia produtiva do poliuretano.

Palavras-chave: *poliestireno expandido, reciclagem, espumas de poliuretano.*

ABSTRACT

Given characteristics such as lightness, practicality and easiness to be processed, synthetic polymers are considered today an essential part of men's life. Either in industrial sectors and domestic utensils, the presence of these polymeric artifacts is explained by their multifaceted synthesis. Such composites can be used in the process of recycling residues throughout the formation of products. Since that is a material of nonrenewable origin, it is necessary to tug in expanded polystyrene residues (EPS), commonly known as Styrofoam, in the synthesis of new polymeric composites, as well as in production processes. Thus, this paper aims at showing Styrofoam recycling under a new technology which uses hydroxylated polybutadiene — a material which composition might be used in the productive chain of polyurethane foam. In hopes of achieving the purpose of this study, the EPS residue — previously made into pellets — was mixed with hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) by dint of a new technological process that provided conditions to either the radical copolymerization as well as the formation of a blend between those polymers. That compound showed a high matter performance and resulted in a polymeric mass of high viscosity macroscopically monophasic, with two glass transition temperatures close to -76°C and 82°C . Afterwards, the same compound was utilized in the formulation of flexible polyurethane foams, which is a polymeric material of significant production worldwide with great industrial and domestic applicability. When compared with the foams produced with pure HTPB, the ones from the mixture with the new compound showed distinct morpho-thermal characteristics. Furthermore, the foams mixed with polystyrene showed a lesser number of bubbles per area, also less flexibility, more apparent density and thermal events under different temperatures than that of those with pure HTPB. Therefore, this study concluded that it is possible to utilize residue of EPS in the production of a compound with HTPB. Moreover, it is feasible to use that substance in the making of polyurethane foams with differentiated proprieties. In addition to this, there is: a) another alternative for the utilization of EPS recycled pellets; b) an increasing possibility in the composition of EPS and HTPB and its usage in the production chain of polyurethane.

Keywords: *expanded polystyrene, recycling, polyurethane foams.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polimerização por adição: formação da cadeia de poliestireno pela abertura da ligação dupla vinílica.	13
Figura 2 – Polimerização por condensação: formação do poliuretano através da reação entre diálcool e diisocianato.	14
Figura 3 – Morfologia das cadeias poliméricas. (A) Cadeia linear (B) Cadeia ramificada (C) Cadeia reticulada.	14
Figura 4 – Estágios de dissolução do polímero após contato com o solvente.	15
Figura 5 - Representação de um homopolímero semicristalino hipotético, com duas regiões cristalinas envolvidas por um ambiente amorfo.	16
Figura 6 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão cristalina (T_m) do material polimérico semicristalino hipotético. Adaptado ¹⁴	18
Figura 7 – Temperaturas de transição vítrea dos polímeros A e B comparadas a duas de suas blends, sendo a que possui somente uma T_g a blend miscível. Adaptado ³¹	19
Figura 8 – Representação hipotética de um copolímero graftizado (A-g-B), em que o polímero B está enxertado no polímero A.	19
Figura 9 – Etapa de iniciação da copolimerização radicalar: decomposição térmica do Peróxido de Benzoíla (PB) formando os radicais e CO_2 como subproduto. Adaptado ^{33 36}	20
Figura 10 - Decomposição térmica do 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN). Adaptado ¹⁶	20
Figura 11 – Abstração do hidrogênio alílico do polibutadieno pelo radical livre e formação do sistema alílico.	21
Figura 12 - Possibilidades de reação entre o radical ($R\cdot$) com a parte insaturada do polibutadieno: (A) Reação de abstração do hidrogênio alílico. (B) Adição do radical à ligação $C=C$	21
Figura 13 – Comparação entre as energias dos orbitais ligantes de fronteira da molécula de etileno e do radical alila. ³⁷	22
Figura 14 - Formação do copolímero de enxerto poli(butadieno-g-estireno) com cadeia de poliestireno em crescimento.	22
Figura 15 - Formação do copolímero poli(butadieno-g-estireno) por acoplamento dos macrorradicais de poliestireno e polibutadieno.	23

Figura 16 – Representação das possíveis estruturas de copolimerização: (A) Copolímero graftizado com a forma “T” e (B) Copolímero graftizado com as formas “T” e “H”	23
Figura 17 – Etapa de terminação: (A) Oxidação da hidroquinona e (B) efeito do solvente tolueno na desativação de radicais.....	24
Figura 18 - Representação molecular do poliestireno: (A) Radical de poliestireno em crescimento com o carbono benzílico acomodando o elétron desemparelhado e (B) Cadeia de poliestireno de configuração atática com os centros estereogênicos distribuídos.....	25
Figura 19 – Processo fabril do poliestireno: (A) Produção da matéria prima para fabricação do poliestireno e (B) Produção do poliestireno expandido de acordo com sua utilização.....	26
Figura 20 – Descarte de EPS na Rua Marechal Floriano, Curitiba - PR (25/01/2016) identificado de acordo com ABNT NBR 13.230/94. ⁵⁰ (Acervo pessoal).	27
Figura 21 - Ciclo de vida do EPS considerando sua reciclagem. ⁴⁶	28
Figura 22 - Processos de transformação dos resíduos de EPS de acordo com a finalidade. ⁴⁶	29
Figura 23 – Esquema do processo de reciclagem secundária do EPS realizada pela empresa Termotécnica, situada na região metropolitana de Joinville – SC. Etapas: (1) Trituração; (2) Extrusão; (3) Trituração e (4) Transformação em pellet. Produtos reciclados: A (Tarugo); (B) Grão e (C) pellets.	30
Figura 24 - Materiais produzidos pela reciclagem secundária do EPS.	31
Figura 25 – Quatro artefatos feitos com poliuretano ou composições poliméricas que o utilizam. Da esquerda para a direita: jaqueta de couro sintético, calçado de proteção individual, bolsa para transporte de objetos, sofá revestido com couro sintético e estofado com espumas de poliuretano. (Imagens da internet)	32
Figura 26 – Aplicações das espumas de poliuretano. Rígidas: preenchimento de paredes e refrigeradores. Flexíveis: curativos, isolamento acústico, filtros de água e colchões. (Imagens da internet)	33
Figura 27 - Reação de formação da cadeia do poliuretano com o segmento rígido originário do isocianato e o segmento flexível do poliál. Adaptado ^{7 69}	34
Figura 28 – Estruturas eletrônica do grupo isocianato. ⁵	35

Figura 29 - Fórmulas estruturais do diisocianato 4,4'- difenilmetano e do MDI polimérico. ⁷	36
Figura 30 - Estrutura molecular genérica do mero do polibutadieno hidroxilado (PBH). ⁸⁶	36
Figura 31 - Água como agente de expansão: equação da reação entre o grupo isocianato e a água formando o grupamento amina e gás carbônico. ⁶	37
Figura 32 – Formação da grupamento ureia: equação da reação os grupos amina e isocianato. ⁸⁵	37
Figura 33 - Estrutura típica de uma espuma com destaque para uma célula e as bordas de Plateau. ^{6 90}	38
Figura 34 – Sistemas usados para a purificação do estireno.....	44
Figura 35 – Sistemas usados para a preparação das misturas de PBH com Poliestireno.....	45
Figura 36 - Método "one-shot" de preparação da EPU em laboratório.	49
Figura 37 - Termogramas obtidos por CED dos materiais de poliestireno: ESP-I (isopor®), EPS-G (grão) e EPS-P (pellet). (Taxa de aquecimento: 10°C.min ⁻¹ . Corrida: -5°C a 150°C).	53
Figura 38 – Comparação entre os espectros na região do infravermelho do EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (pellet). (Filme. Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹).....	54
Figura 39 – Comparação entre os espectros na RMN de ¹ H: EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (pellet) (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400MHz).	55
Figura 40 - Comparação entre os espectros na RMN de ¹³ C do EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (pellet). (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400MHz).	55
Figura 41 – Espectro do polibutadieno hidroxilado (PBH) utilizado neste trabalho. As bandas que o caracterizam estão indicadas com setas e letras de A a F, e seus respectivos números de onda mostrados ao lado do espectro.....	57
Figura 42 – Espectro na RMN de ¹ H do PBH. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400MHz).....	58
Figura 43 - Espectro na RMN de ¹³ C do PBH. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400MHz)	58
Figura 44 – Temperatura de transição vítrea do PBH. (Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ . Corrida: -150 °C a 150 °C).....	59
Figura 45 – Brancos de Poliestireno: (A) Bco-Poliestireno1 e (B) Bco-Poliestireno2. Bco-Mistura3: (C) sem filtração a vácuo e (D) após filtração a vácuo.....	59
Figura 46 – Bco-Mistura12: fase PBH e fase poliestireno.....	60

Figura 47 – Comparação entre os espectros de FTIR da fase superior das misturas 1 e 2. (Pastilhas de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹)	61
Figura 48 – Comparação entre os espectros de FTIR do PBH e das misturas 3 e 5. (Pastilha de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹)	62
Figura 49 – Comparação entre os espectros na RMN de ¹ H do PBH e das misturas 3, 4 e 5. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400 MHz)	63
Figura 50 – Alteração dos sinais do PBH na RMN de ¹ H, com o antes e depois da copolimerização.	63
Figura 51 - Comparação entre os espectros na RMN de ¹³ C do PBH e das misturas 3, 4 e 5. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400 MHz)	64
Figura 52 – Alteração dos sinais do PBH na RMN de ¹³ C, com o antes e depois da copolimerização.	65
Figura 53 – Comparação entre os espectros na RMN de ¹³ C do PBH e da mistura 3, com aplicação da Distorção por Transferência de Polarização 135. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400 MHz)	65
Figura 54 – Comparação do termograma obtido por CED da Mistura 3 com os termogramas do PBH e do EPS-P. (Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ . Corrida: -150 °C a 150 °C).	66
Figura 55 – Comparação entre os termogramas obtidos por CED das misturas 13 e 16 com o PBH e o EPS-P. (Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ . Corrida: -150 °C a 150 °C).	69
Figura 56 – Esquema de testes para obtenção da formulação básica utilizada na preparação das EPU. As proporções apresentadas no esquema são em m/m.	71
Figura 57 - Espuma de poliuretano flexível preparada com a formulação básica sem a adição de poliestireno.....	71
Figura 58 – Aspecto das partes superior (em cima) e interior (em baixo) das espumas.....	72
Figura 59 – Comparação entre os espectros de FTIR do MDI polimérico utilizado com a EPU – PBH. (Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹)	73

Figura 60 – Densidade aparente das espumas: EPU – PBH, EPU – 3 e EPU – 10. (ASTM D3574-02)	76
Figura 61 – Teste de absorção de água aplicado às espumas: EPU – PBH, EPU – 3 e EPU – 10. (ASTM D570)	76
Figura 62 – Termogramas obtidos por CED da EPU – PBH, EPU – 5 e EPU – 10. (Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ . Corrida: -150 °C a 150 °C).	77
Figura 63 - Comparação entre os espectros na região do infravermelho do estireno comercial e estireno purificado. (Filme líquido. Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹)	88
Figura 64 - Comparação dos espectros dos brancos de poliestireno na região do infravermelho. (Pastilha de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm ⁻¹ . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm ⁻¹)	89
Figura 65 – Espectros de RMN de ¹ H e de ¹³ C dos brancos de poliestireno comparados com os espectros de estireno. (CDCl ₃ /TMS, 25°C e 400 MHz) .	89
Figura 66 - Recipientes utilizados para o acondicionamento dos resíduos Classe I e recicláveis contaminados ⁵¹	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT-NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira Registrada
AcOEt	Acetato de etila
AIBN	Azobisisobutironitrila
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CED	Calorimetria Exploratória Diferencial
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EPS	Poliestireno expandido
EPS-G	Poliestireno expandido – transformado em grão
EPS-I	Poliestireno expandido – isopor
EPS-P	Poliestireno expandido – transformado em <i>pellet</i>
EPU	Espuma de poliuretano
EPU-PBH	Espuma de poliuretano feita com polibutadieno hidroxilado
EPUs	Espumas de poliuretano
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTIR-RTA	Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total. Reflectance
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MDA	4,4'-difenilmetano dianilinas
MDI	4,4'-difenil metano diisocianato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Mega hertz
PB	Preróxido de benzoíla
PBH	Polibutadieno hidroxilado

PBH-<i>g</i>-PS	Poli(butadieno- <i>g</i> -estireno)
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea
<i>T_m</i>	Temperatura de transição cristalina
TMS	Tetrametilsilano
Tol	Tolueno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 OS POLÍMEROS E SUAS MISTURAS	12
3.2 O POLIESTIRENO EXPANDIDO	25
3.3 AS ESPUMAS DE POLIURETANO (EPU)	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 REAGENTES E SOLVENTES	42
4.2. EQUIPAMENTOS	43
4.3 MÉTODOS	43
4.3.1 Tratamento do estireno e preparação das dispersões de EPS	43
4.3.2 Misturas de PBH com Poliestireno	45
4.3.3 Produção das EPU	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO	49
4.4.1 Materiais de Poliestireno e suas dispersões	49
4.4.2 Reagentes e produtos das misturas	50
4.4.3 Espumas de poliuretano	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ESTIRENO, DOS MATERIAIS DE EPS E DAS DISPERSÕES	53
5.2 PROCESSOS DE MISTURA	57
5.2.1 Caracterização do PBH	57
5.2.2 Produção dos produtos de referência	59
5.2.3 Misturas de PBH com estireno	60
5.2.4 Misturas do PBH com dispersões de EPS	66
5.2.5 Misturas de PBH com EPS	68
5.3 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS	70
5.4 ANÁLISES DAS ESPUMAS	73
5.4.1 Análise de FTIR	73
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
5.4.3 Densidade aparente e teste de absorção de água	75
5.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (CED)	76

6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
7 Referências bibliográficas.....	80
APÊNDICES	
APÊNDICE I	88
Espectros, na região do infravermelho, do estireno obtido comercialmente e do estireno purificado por destilação	
APÊNDICE II	88
Caracterização das dispersões de poliestireno por viscosidade aparente	
APÊNDICE III	89
Espectros, na região do infravermelho, dos poliestirenos produzidos como referências	
APÊNDICE IV	89
Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos poliestirenos sintetizados como brancos, comparados com o espectro do monômero estireno	
APÊNDICE V	90
Gestão de resíduos	

1 INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros compostos estudados pela Química Orgânica, os que pertencem à classe dos polímeros merecem destaque por se tratarem de substâncias macromoleculares com propriedades que possibilitam sua utilização na fabricação de diversos objetos e utensílios do mundo moderno. Assim, a importância dos polímeros como materiais disponíveis para a transformação tecnológica deste século é tal que não seria exagero considerar a hipótese de que algum historiador no futuro venha a designar este período, cronologicamente, como a Idade dos Polímeros, em analogia a épocas anteriores.^{1 2}

O investimento no desenvolvimento de novos polímeros é alto e demanda, em geral, um longo tempo. Por isso, uma alternativa para minimizar os custos é modificar os polímeros já existentes por meio da preparação de novas composições poliméricas. Alterar a estrutura molecular de um polímero variando as moléculas reagentes ou modificando a proporção dos componentes de uma mistura polimérica pode aumentar as possibilidades do emprego do material ou permitir sua utilização em um processo específico.^{3 4}

*É importante salientar que muitos materiais poliméricos usados hoje são sintéticos e não biodegradáveis, e, quando inservíveis, normalmente são descartados no ambiente de forma inadequada, o que causa a poluição e o desperdício de matéria prima não renovável. Desta forma, é interessante empregar materiais reciclados na produção de composições poliméricas a fim de contribuir para a manutenção da utilidade do polímero e da qualidade ambiental.*⁵⁻⁹

Um polímero de produção crescente no mundo e largamente utilizado nos setores de embalagens e construção civil é o poliestireno expandido (EPS), conhecido como isopor®. Atualmente, esse material possui processos de reciclagem estabelecidos industrialmente que o disponibiliza na forma de *pellets* para utilização em outros processos industriais, como na fabricação de molduras e rodapés.¹⁰

Outro exemplo de material polimérico que possui produção mundial crescente e muitas aplicações industriais e domésticas é o poliuretano. A versatilidade deste polímero se deve às possibilidades de variar sua estrutura

química e as formas dos artefatos que constitui. A utilização de reagentes como o polibutadieno hidroxilado, por exemplo, permite produzir materiais uretânicos espumados, conhecidos como espuma de poliuretano, muito utilizados na indústria de eletrodomésticos e embalagens, na área sanitária, bem como no campo da separação química.^{10 11}

Tendo em vista a produção atual de resíduos de EPS e as possibilidades de formular espumas poliuretânicas, este trabalho visou preparar EPU utilizando *uma composição polimérica entre o poliestireno reciclado do isopor e o polibutadieno hidroxilado*, para possibilitar mais uma aplicação do EPS pós consumo e diversificar as características de materiais uretânicos expandidos. *Pellets* de resíduos de EPS foram misturados com polibutadieno através de um processo tecnológico que ofereceu condições para a copolimerização radicalar e para a formação de uma blenda entre os polímeros. A mistura obtida foi utilizada na preparação de espumas flexíveis de poliuretano, que tiveram algumas de suas propriedades determinadas e a influência da mistura observada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver espumas flexíveis de poliuretano utilizando polibutadieno hidroxilado (PBH) misturado com poliestireno expandido reciclado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar e solubilizar os materiais disponíveis de poliestireno expandido.
- Misturar o PBH com o estireno dando condições para a copolimerização.
- Adicionar *pellets* de poliestireno expandido no processo de mistura do PBH com o estireno.
- Caracterizar os produtos por infravermelho com transformada de Furier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Calorimetria Exploratória Diferencial (CED).
- Formular e preparar espumas de poliuretano flexíveis com as misturas em que os *pellets* foram empregados.
- Determinar as propriedades térmicas, morfológicas e espectroscópica das espumas preparadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A intenção desta revisão não é esgotar o assunto, mas discorrer brevemente sobre as propriedades dos polímeros e alguns tratamentos aplicados a essa classe. Será dada ênfase nas espécies empregadas neste trabalho, sendo que esta revisão bibliográfica oferece subsídios para a parte experimental, tanto quanto busca elementos para a discussão dos resultados alcançados.

3.1 OS POLÍMEROS E SUAS MISTURAS

A história da espécie humana é marcada por avanços tecnológicos que só se tornaram viáveis a partir da contínua exploração dos recursos naturais, utilizados para suprir as necessidades de sobrevivência e dar condições para o conforto de vida. O uso desses recursos, inclusive os constituídos por polímeros naturais como *as fibras vegetais, serviram para a fabricação de artefatos diversos. Hoje em dia também dispomos de polímeros sintéticos para produzir uma gama de novos materiais.* Entretanto, isso só foi possível após a segunda metade do século XIX, período em que ocorreu o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural.^{1 2}

À medida que a indústria dos polímeros foi se espalhando pelo mundo, muitos utensílios feitos de madeira, rochas, cerâmica e vidro foram substituídos *pelos fabricados com plásticos, que são materiais poliméricos rígidos ou flexíveis* com maior leveza e facilidade de processamento. Atualmente, os plásticos estão presentes em diversos setores da sociedade, principalmente: embalagens, construção civil, transporte e eletroeletrônicos, em ordem decrescente de demanda.^{2 12}

O termo *Polímero* foi utilizado em 1832, pelo famoso químico alemão J. Berzelius, numa época em que não se conhecia o conceito de macromoléculas *como veio a ser estabelecido em meados do século XX por Hermann Staudinger.* Este termo foi reconhecido na comunidade científica em 1953, quando Staudinger, também alemão, ganhou o prêmio Nobel “por suas descobertas no campo da química macromolecular”.^{1 13}

Os polímeros podem ser orgânicos ou inorgânicos, com macromoléculas de massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 g.mol⁻¹ constituídas por um conjunto de

átomos chamado de *mero*, que se repete durante a extensão da cadeia. Essas moléculas estão naturalmente disponíveis ou podem ser preparadas artificialmente como no caso do poliestireno e do poliuretano, muito presentes em nosso cotidiano na forma de isopor® e espuma de colchão, respectivamente.^{2 14}

A condição para preparar um polímero é que as moléculas reagentes tenham funcionalidade mínima igual ou maior que 2. Chamados de monômeros, as substâncias reagentes necessitam ter no mínimo dois pontos de reação para que exista o encadeamento e formação da macromolécula.

Duas são as formas de preparar um polímero: 1) polimerização por adição e 2) polimerização por condensação.

1) Polimerização por adição: A reação de formação do poliestireno representada na Figura 1, usada como exemplo, configura uma polimerização por adição em que ocorre abertura da ligação dupla do grupamento vinila. A unidade repetitiva ou mero da cadeia do polímero tem a mesma composição centesimal do monômero original e a cinética da reação é constituída por no mínimo duas etapas: a iniciação e a propagação.^{15 16}

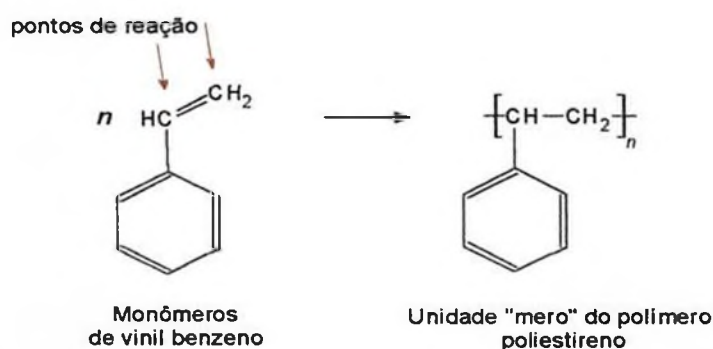


Figura 1 – Polimerização por adição: formação da cadeia de poliestireno pela abertura da ligação dupla vinilica.

2) Polimerização por condensação: na polimerização por condensação ocorre um único processo cinético e os meros possuem composição centesimal diferente dos monômeros precursores. Na Figura 2 é possível observar a equação que representa a preparação do poliuretano e as setas que indicam os pontos de reação, localizados nos monômeros álcool (-OH) e isocianato (-NCO), que reagem e se transformam-se em grupo uretano (-NHCOO-), também conhecido como carbamato.^{16 17}

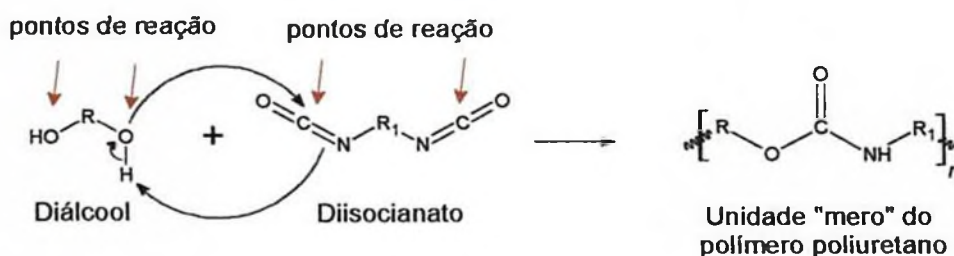


Figura 2 – Polimerização por condensação: formação do poliuretano através da reação entre diálcool e diisocianato.

Quanto aos átomos que compõem a estrutura da cadeia principal, um polímero pode ser classificado em: de cadeia homogênea ou de cadeia heterogênea. Nos exemplos anteriores é possível observar que o poliestireno tem uma cadeia principal carbônica, enquanto o poliuretano tem em sua cadeia principal o grupo carbamato, com o oxigênio e o nitrogênio como heteroátomos, sendo então classificada como heterogênea. ¹⁴

As propriedades dos polímeros estão diretamente relacionadas com sua composição química e arquitetura molecular, e determinam as condições do processamento industrial e as características dos artefatos que constituem. De modo geral, quanto à estrutura molecular, as cadeias podem se apresentar das três formas ilustradas na Figura 3. ¹⁴

(A) cadeia linear: produzidas por monômeros bifuncionais. Exemplo: poliestireno.

(B) cadeia ramificada: em que a cadeia principal possui ramificações constituídas pelo mesmo mero da cadeia principal. Exemplo: polietileno de baixa densidade.

(C) cadeia reticulada: os pontos de ligação química que entrecruzam as cadeias propiciam a formação de variadas formas de rede. A funcionalidade dos monômeros deve ser maior que dois. Exemplo: poliuretano.

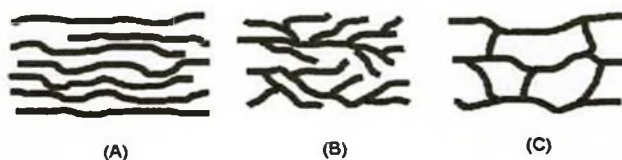


Figura 3 – Morfologia das cadeias poliméricas. (A) Cadeia linear (B) Cadeia ramificada (C) Cadeia reticulada.

Com relação à propriedade térmica, de forma geral os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos, sendo esse último

característico de polímero de cadeia reticulada. Essa é uma seriação que leva em consideração o comportamento e o desempenho mecânico dos polímeros frente às mudanças de temperatura. Um polímero termoplástico, como o poliestireno, pode ser moldado por amolecer em determinada temperatura, enquanto os termorrígidos como poliuretanos não têm o mesmo comportamento, mesmo com um aumento substancial da temperatura.^{14 18}

Com relação à interação com solventes, os materiais poliméricos se solubilizam de acordo com a temperatura, o tipo de solvente, tipo de cadeia e a massa molar. A Figura 4 generaliza o processo de solubilização e indica dois estágios possíveis de interação polímero-solvente. Inicialmente, determinada pela compatibilidade estrutural e forças de interação entre a cadeia do polímero e as moléculas de solvente, a interação produz um inchamento da massa polimérica devido à difusão das moléculas de solvente para dentro dela.^{14 18}



Figura 4 – Estágios de dissolução do polímero após contato com o solvente.

Polímeros de cadeia reticulada permanecem como géis de polímero-solvente, com grau de intumescimento^a que depende da interação polímero-solvente e da quantidade de ligações cruzadas que impede a movimentação das cadeias, a não ser que se promova a destruição do material. O processo de inchamento ou intumescimento depende da difusão do solvente penetrante e da estabilidade da cadeia, e seu estudo ajuda a determinar as condições de trabalho de um material polimérico.¹⁸

Para passar ao segundo estágio de solubilização é necessário que o volume de solvente absorvido pela massa polimérica aumente e forneça liberdade de movimento às cadeias, que tendem a adquirir conformações menos energéticas em solução. Se as interações entre os segmentos das cadeias poliméricas com o

^a Aumento do volume do polímero quando este está imerso em um solvente.

solvente forem maiores que as interações solvente-solvente e polímero-polímero, ocorrerá a formação da dispersão polimérica.¹⁹

A solubilidade de polímeros, em termos termodinâmicos, é função dos contributos de interação intermolecular do conjunto polímero-solvente e temperatura de tratamento, ou seja, depende da afinidade termodinâmica do solvente pelo polímero. Esta afinidade também regula as dimensões que a cadeia adquire em solução, sendo tratadas como dispersões coloidais as soluções que possuem moléculas com dimensões no intervalo de 1 a 1000 nanómetros.^{20 21}

Normalmente, polímeros com cadeias ramificadas são mais solúveis que polímeros de cadeias lineares, devido ao afastamento provocado nas cadeias principais pelo volume das ramificações, o que facilita o acesso das moléculas do solvente a massa polimérica. O empacotamento entre as cadeias lineares pode formar regiões cristalinas, que em um material semicristalino ficam envolvidas por regiões amorfas^b nas quais as cadeias têm maior mobilidade.¹⁴

Na ilustração da Figura 5 é possível observar duas regiões cristalinas em um homopolímero^c puro genérico, envolvidas por uma região amorfa. A extensão dessas regiões vai determinar a interação do solvente com as cadeias e consequentemente a solubilidade do material em determinada condição de temperatura.^{14 22}

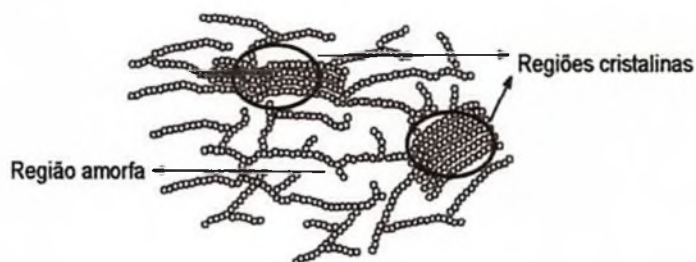


Figura 5 - Representação de um homopolímero semicristalino hipotético, com duas regiões cristalinas envolvidas por um ambiente amorfo.

Depois de solubilizado, a capacidade de fluir do polímero está relacionada com as forças friccionais que ocorrem entre suas moléculas em solução durante os processos de transformação. Assim, torna-se necessário compreender as

^b Local em que as cadeias não possuem forma definida.

^c Homopolímero é o polímero que possui só um tipo de *mero*.

propriedades reológicas^d das dispersões poliméricas e obter informações sobre a estrutura da cadeia do polímero e as condições ideais de processamento. ^{23 24 25}

Além da solubilização como forma de manuseio e aplicação, para aumentar as possibilidades do seu emprego, é possível fazer modificações na constituição de um polímero, produzindo sistemas poliméricos compostos ou composições poliméricas, que são consideradas uma alternativa econômica mais viável para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de polímeros inéditos. Composições poliméricas podem ser preparadas como misturas mecânicas, compósitos, redes interpenetrantes e copolímeros^e, mas nesta revisão serão discutidos somente a mistura mecânica e a copolimerização por graftização.

^{3 14 26}

Misturas mecânicas produzem materiais chamados de blendas, que, segundo a IUPAC são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros, sendo constituídas por cadeias poliméricas que se interagem de forma intermolecular e, ocasionalmente, podem ser separadas por processos físicos. A miscibilidade de uma blenda depende das características termodinâmicas dos polímeros que a compõe, podendo chegar a ter uma única fase com comportamento físico-químico intermediário aos componentes individuais, principalmente nos casos em que ocorrem interações específicas e fortes entre as estruturas poliméricas. ^{26 27}

Além das propriedades dos componentes que determinam sua compatibilidade, a miscibilidade da blenda durante sua fabricação depende da temperatura utilizada e do emprego de solvente. Também é comum a utilização de compatibilizantes que estabilizam a interface entre as cadeias reduzindo a energia interfacial. Porém, poucas blendas são totalmente miscíveis, ou seja, atingem um estágio em que ambos os componentes perdem suas propriedades individuais. ²⁸

²⁹

Nas blendas heterogêneas, imiscíveis ou polifásicas, cada fase se comporta de maneira independente, podendo, em certa extensão, a propriedade

^d Propriedades que determinam o fluxo e a deformação da matéria.

^e Cadeias poliméricas com dois ou mais *meros*.

de um dos componentes prevalecer sobre a do outro. Esse tipo de blenda possui morfologia complexa, principalmente quando for introduzido em sua formulação substâncias compatibilizantes.^{26 27 30}

Uma forma de verificar a miscibilidade das blendas é obtendo a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), que é a faixa de temperatura em que as cadeias amorfas realizam mudanças conformacionais e se deslocam umas com relação às outras. A T_g pode ser determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED), que também mede a Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), em que as moléculas adquirem uma mobilidade difusional, com energia o suficiente para que os segmentos empacotados se afastem e o material mude seu estado físico, passando de elastômero a líquido viscoso.¹⁴

A Figura 6 esquematiza a mudança de comportamento do material frente ao aumento da temperatura.

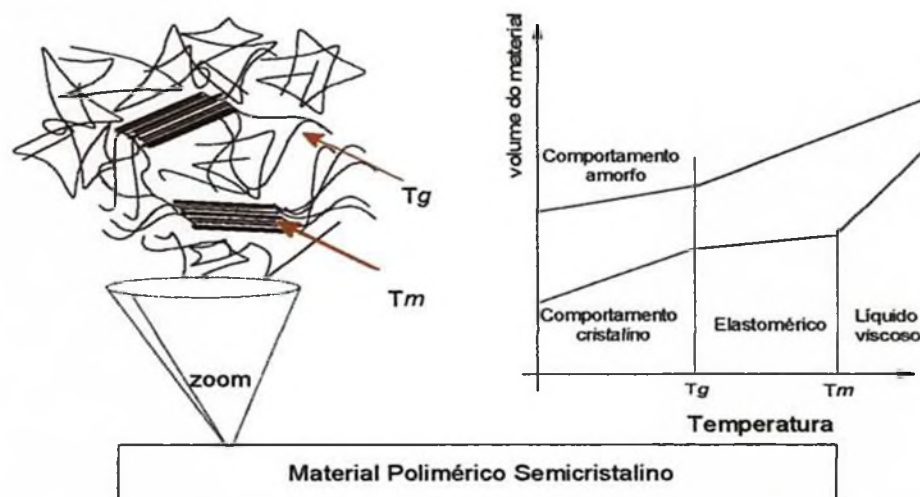


Figura 6 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão cristalina (T_m) do material polimérico semicristalino hipotético. Adaptado¹⁴

Por se tratarem de macromoléculas com mudanças de conformação que variam ao longo da cadeia, essas medidas ajudam a definir a temperatura ideal de trabalho do material, pois a alteração das conformações moleculares pode interferir nas suas propriedades de permeabilidade e de sorção, por exemplo.

Como mencionado, a T_g pode indicar o grau de miscibilidade das blendas através da comparação de seus termogramas com aqueles polímeros puros. Como mostrado na Figura 7, é possível identificar no termograma das blendas a quantidade de transições térmicas intermediárias às transições dos polímeros

puros, assim o aparecimento de somente uma transição intermediária indica uma mistura íntima entre as cadeias poliméricas.^{14 31}

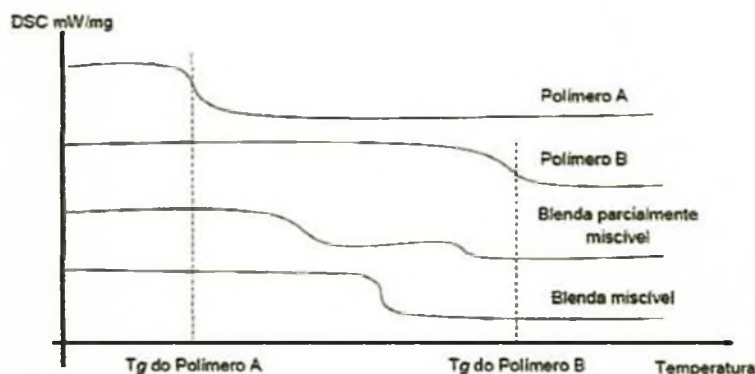


Figura 7 – Temperaturas de transição vítrea dos polímeros A e B comparadas a duas de suas blends, sendo a que possui somente uma Tg a blenda miscível. Adaptado³¹

A outra mistura entre polímeros que será explorada nesta dissertação é a copolimerização por graftização. Um copolímero é identificado quando duas ou mais unidades repetitivas diferentes constituem a cadeia. Isso pode acontecer através de variadas combinações que resultam em moléculas com diferentes arquiteturas.²

A graftização é uma técnica de copolimerização que promove o enxerto de cadeias de um polímero em outro, como mostrado genericamente na Figura 8, em que uma cadeia do polímero B está enxertada ou graftizada na cadeia do polímero A.¹⁴

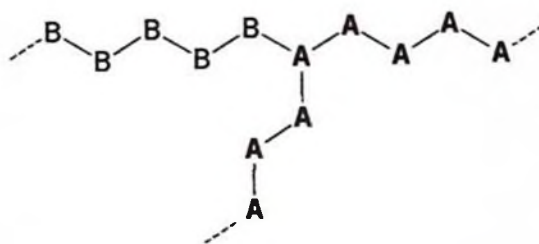


Figura 8 – Representação hipotética de um copolímero graftizado (A-g-B), em que o polímero B está enxertado no polímero A.

A preparação desse tipo de polímero está estabelecida industrialmente e é usada na elaboração de materiais diversos. É possível observar na literatura vários exemplos de aplicações com polímeros graftizados, inclusive na medicina, com a obtenção de materiais que aumentam a compatibilidade entre tecidos humanos e dispositivos médicos que os contém. Lentes de contato, por exemplo, possuem, em geral, lubricidade, biocompatibilidade e ação antimicrobiana em suas superfícies

devido ao uso de um copolímero graftizado na sua constituição, o Poli(hidroxietil)metacrilato (PHEMA).³²⁻³⁵

Uma das formas de produzir um graft é conduzir a reação pelo mecanismo radicalar. Os radicais normalmente são obtidos pela dissociação homolítica de ligações O–O de compostos peroxídicos ou de ligações N–C de compostos azoalifáticos, que acontece normalmente com absorção de 30 a 40 kcal.mol⁻¹ de energia. Um composto com ligação peroxídica largamente empregado é o peróxido de benzoíla (PB) e sua dissociação, representada na Figura 9, forma radicais livres e gás carbônico como subproduto.¹⁶

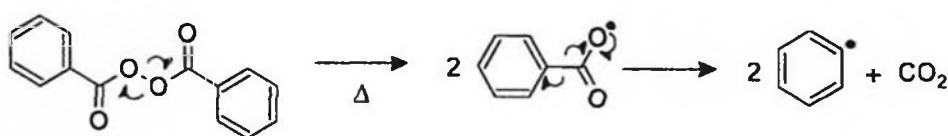


Figura 9 – Etapa de iniciação da copolimerização radicalar: decomposição térmica do Peróxido de Benzoíla (PB) formando os radicais e CO₂ como subproduto. Adaptado^{33 36}

Depois dos peróxidos, os iniciadores mais usados são os compostos azo, que formam gás nitrogênio como subproduto. Na Figura 10 é possível observar a formação da ligação N≡N pela cisão das ligações C–N no composto 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) e a formação de um radical que se reorganiza na estrutura da tetrametilsuccinodinitrila.¹⁶

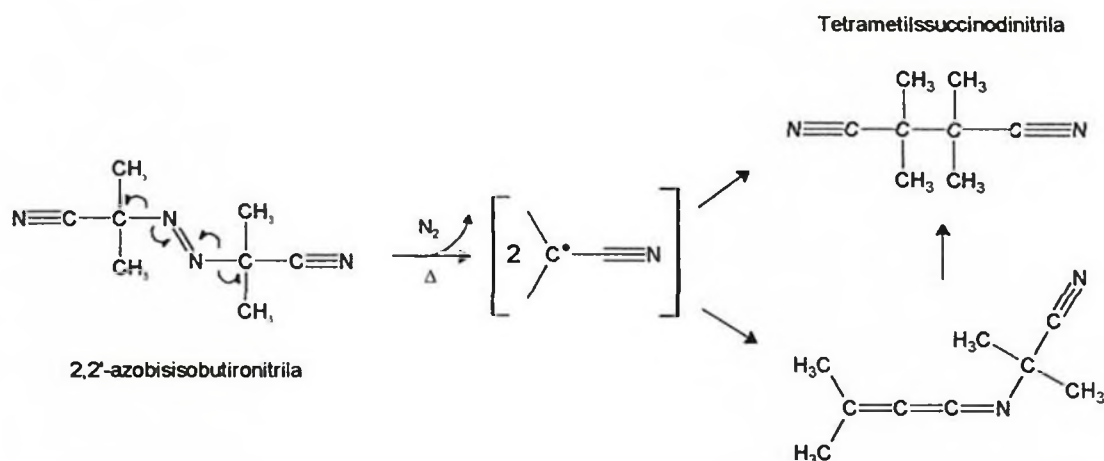


Figura 10 - Decomposição térmica do 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN). Adaptado¹⁶

Um exemplo de graftização que utiliza o PB ou o AIBN como iniciadores acontece entre o poliestireno (PS) e o polibutadieno. Na literatura é possível encontrar as contribuições que a copolimerização entre estes polímeros traz para

a elaboração de novos materiais. Como mostrado na Figura 11, radicais livres (R^\bullet) abstraem átomos lábeis, como os hidrogênios alílicos do polibutadieno, por transferência de cadeia.¹⁵

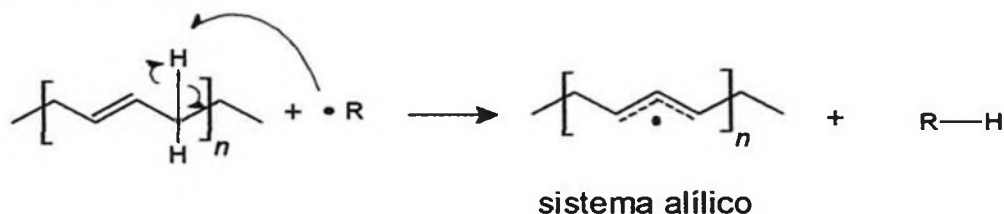


Figura 11 – Abstração do hidrogênio alílico do polibutadieno pelo radical livre e formação do sistema alílico.

Neste caso, além do processo de abstração, que requerer menor energia de ativação, também ocorre a adição do radical à dupla ligação do polibutadieno. Desta forma, no sistema reacional existe uma competição entre as reações (A) de abstração e (B) de adição mostradas na Figura 12, sendo a adição um processo reversível que pode promover a isomerização, ou seja, a geração do isômero de conformação mais estável.¹⁶

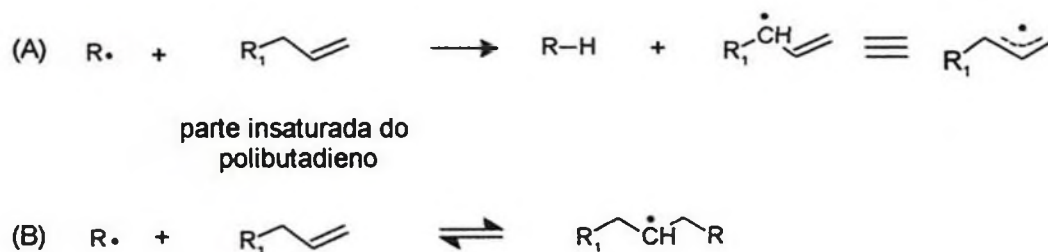


Figura 12 - Possibilidades de reação entre o radical (R^\bullet) com a parte insaturada do polibutadieno: (A) Reação de abstração do hidrogênio alílico. (B) Adição do radical à ligação C=C.

A estabilidade característica do sistema alílico e uma temperatura mais elevada no sistema reacional fazem prevalecer os produtos de substituição em (A) e de eliminação em (B), em detrimento do produto de adição.

O radical alila tem sua estabilidade dada pela deslocalização de três elétrons π através da sobreposição de um sistema simétrico de orbitais p formado por três carbonos, que fornece uma configuração eletrônica mais estável, de menor energia, que o orbital ligante da ligação π C=C do etileno, por exemplo. A Figura 13 ilustra essa situação através da comparação entre a energia do orbital ligante (ψ_1) das duas moléculas, utilizando seus orbitais de fronteira.³⁷

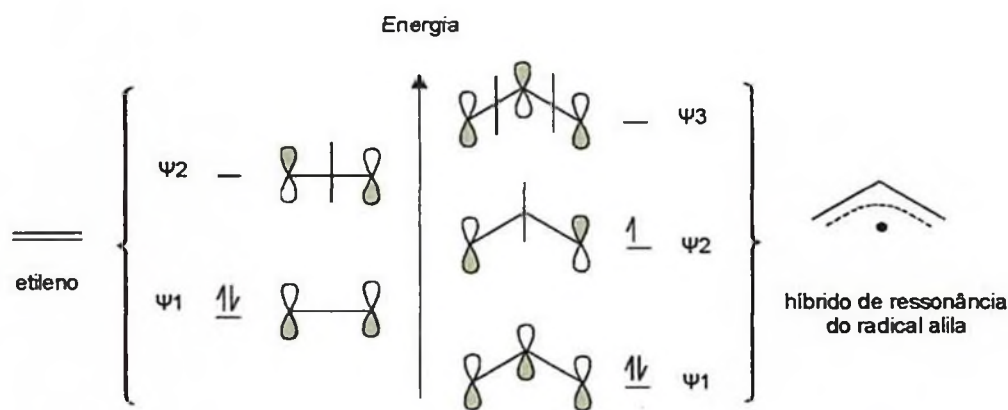


Figura 13 – Comparação entre as energias dos orbitais ligantes de fronteira da molécula de etileno e do radical alila. ³⁷

Desta forma, a presença de polibutadienos durante a polimerização radicalar do poliestireno ocasiona a formação de um graft, pois macrorradicais de polibutadieno podem reagir com o poliestireno de duas formas: ^{15 33 38}

1) Macroradical do polibutadieno com monômeros estireno:

A reação do polibutadieno com o monômero de estireno passa pela abertura da dupla ligação vinílica do estireno, que permite a propagação da reação de formação e crescimento da cadeia de poliestireno a partir de um dos carbonos alílicos do polibutadieno, como mostrado na Figura 14. A polimerização de monômeros insaturados como o estireno é favorável, pois a quebra de uma ligação π é um processo exotérmico.

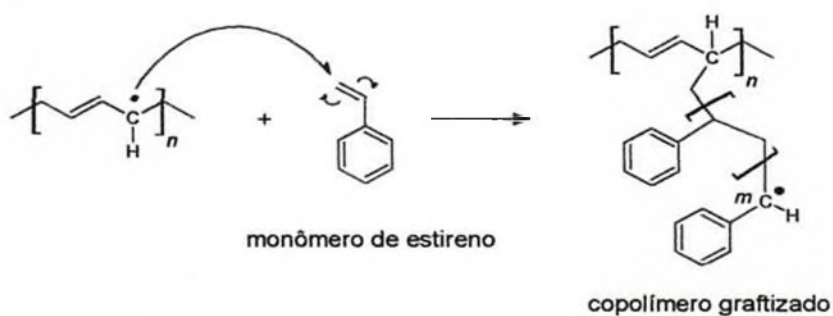


Figura 14 - Formação do copolímero de enxerto poli(butadieno-*g*-estireno) com cadeia de poliestireno em crescimento.

2) Acoplamento de macrorradicais:

A formação do copolímero graftizado também acontece pelo acoplamento dos macrorradicais de poliestireno em crescimento com os radicais de polibutadieno pré-formados, como representado na Figura 15. Os radicais livres presentes no

meio reagem com monômeros de estireno abrindo a ligação dupla vinílica e formando o macroradical de poliestireno em crescimento, que se acopla ao macroradical de polibutadieno.

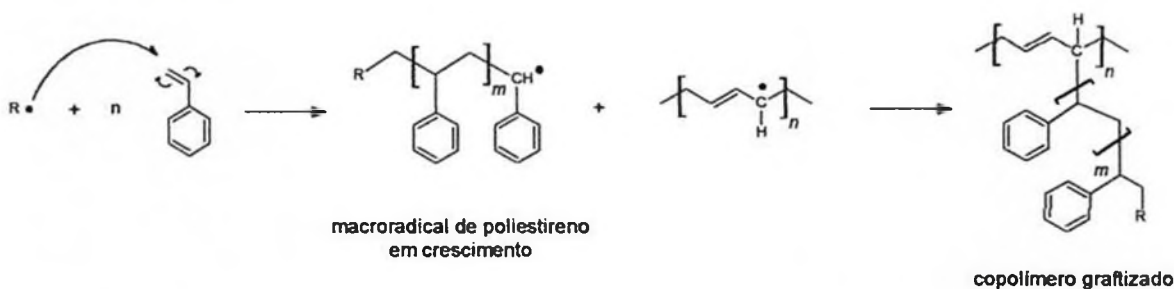


Figura 15 - Formação do copolímero poli(butadieno-g-estireno) por acoplamento dos macroradicais de poliestireno e polibutadieno.

O acoplamento também pode ocorrer entre dois copolímeros com poliestireno em crescimento, produzidos da primeira forma mostrada, sugerindo que estruturas como representadas na Figura 16 sejam formadas. A representação **A** do copolímero mostra uma forma em "T", enquanto **B** representa um copolímero que, além da forma "T", apresenta a forma "H".¹⁵

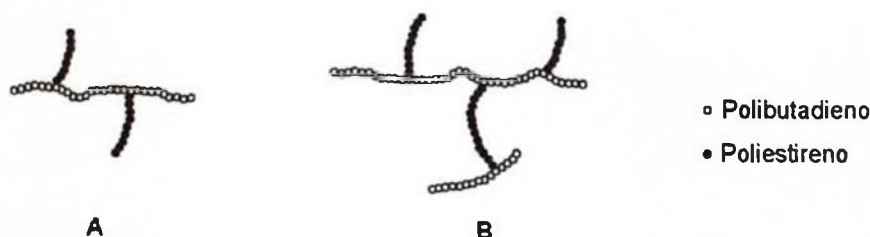


Figura 16 – Representação das possíveis estruturas de copolimerização: (A) Copolímero graftizado com a forma "T" e (B) Copolímero graftizado com as formas "T" e "H"

Uma das formas de terminar as reações iniciadas por radicais, é utilizando substâncias terminadoras. A hidroquina é uma substância amplamente utilizada na terminação de reações radiculares, pois, como mostrado na Figura 17, é capaz de transferir H^\bullet para o macroradical em crescimento, representado por RM_n^\bullet , desativando-o e terminando a reação. Outras espécies podem proporcionar o fenômeno da transferência de cadeia, como o tolueno, que também pode transferir H^\bullet para o macroradical, gerando o radical tolúil.^{14 16 39}

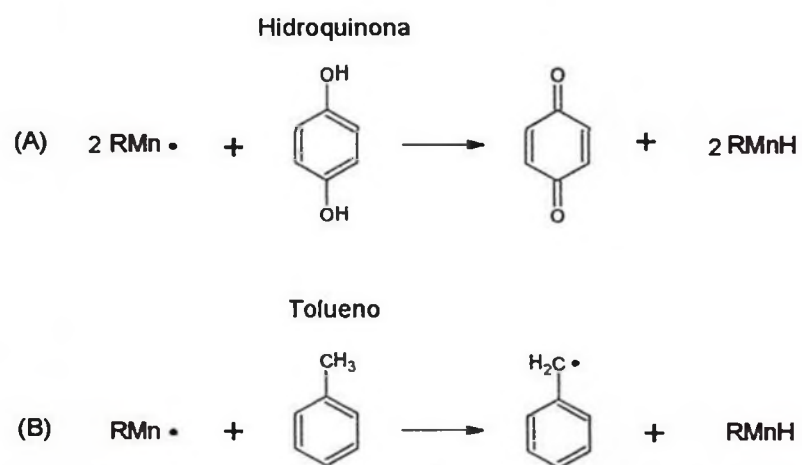


Figura 17 – Etapa de terminação: (A) Oxidação da hidroquinona e (B) efeito do solvente tolueno na desativação de radicais.

3.2 O POLIESTIRENO EXPANDIDO

A descoberta do poliestireno ocorreu em 1839 pelo farmacêutico alemão Eduard Simon, mas sua produção industrial só foi iniciada em 1930 pela IG Farbenindustrie, na Alemanha. Nos Estados Unidos ele foi produzido em escala comercial pela primeira vez em 1938, pela Dow Chemical Company, sendo considerado o polímero pioneiro entre os termoplásticos.⁴⁰

É um material que se caracteriza pela dureza, facilidade de processamento e baixo custo, podendo ser preparado pelo mecanismo radicalar, menos oneroso e, logo, o mais utilizado até hoje. O radical livre reage com o monômero estireno abrindo a ligação dupla do radical vinila. Os macrorradicais de poliestireno formados têm estabilidade do elétron desemparelhado sobre o carbono benzílico, devido ao efeito indutivo doador de elétrons do radical fenila, por onde a reação se propaga.

16 41

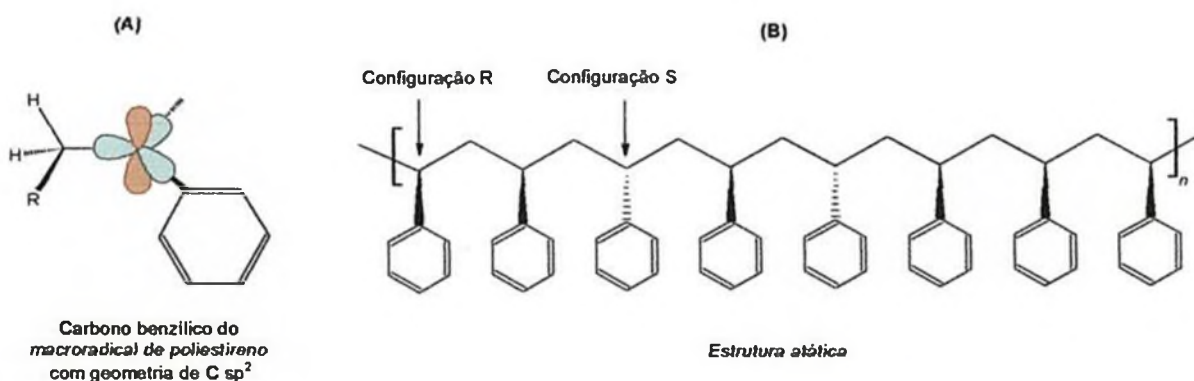


Figura 18 - Representação molecular do poliestireno: (A) Radical de poliestireno em crescimento com o carbono benzílico acomodando o elétron desemparelhado e (B) Cadeia de poliestireno de configuração atática com os centros estereogênicos distribuídos.

Como ilustrado na Figura 18, o macrorradical (A) possui o carbono benzílico com geometria de carbono sp^2 . Desta forma, durante o encadeamento ocorre a formação de uma cadeia de poliestireno com centros estereogênicos distribuídos aleatoriamente por sua extensão. O resultado é mostrado em (B), com a obtenção de uma cadeia de poliestireno com configuração atática, sendo esse um tipo de cadeia característica de materiais amorfos e termoplásticos.^{14 37 42}

A demanda de poliestireno, seja global ou nacionalmente, acompanha a tendência de crescimento do setor de plásticos. Nesse sentido, estima-se que 23 milhões de toneladas dele serão consumidas mundialmente em 2020, das quais cerca de 500 mil toneladas estarão centradas no mercado brasileiro. Aproximadamente 300 plantas industriais espalhadas pelo mundo produzem PS, sendo 36% da atual capacidade concentrada nas seis maiores empresas produtoras: Dow, Basf, Huntsman, Atochem, Enichem e Novacor, que possuem produção cativa do reagente estireno.^{40 43}

No processo fabril, cerca de 1,09 kg de etilbenzeno pode ser transformado em 1 Kg de estireno pelo processo de desidrogenação, sendo esta a rota normalmente usada para obtenção do monômero. Até o momento, pesquisas indicam que os poliestirenos ofertados no mercado não possuem qualquer componente de origem renovável. A polimerização do poliestireno e obtenção de suas matérias primas segue o processo industrial descrito em (A) da Figura 19.^{40 45}

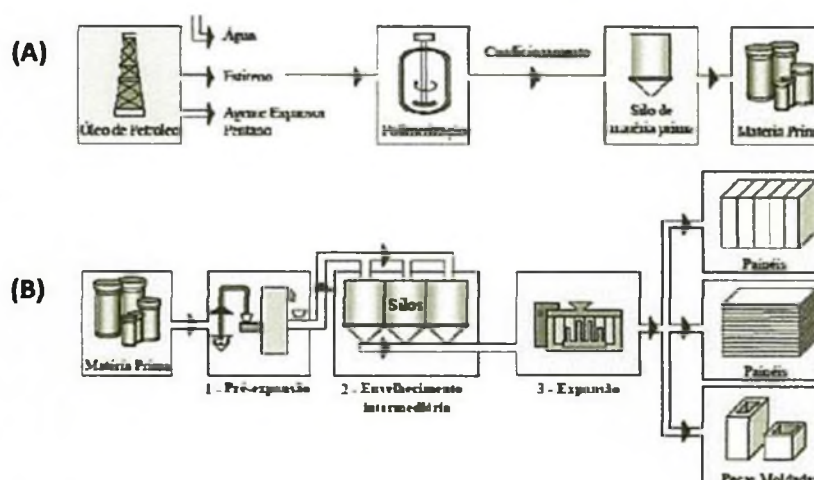


Figura 19 – Processo fabril do poliestireno: (A) Produção da matéria prima para fabricação do poliestireno e (B) Produção do poliestireno expandido de acordo com sua utilização.

O processo industrial representado em (B), da mesma Figura, refere-se ao de transformação das matérias primas em artigos finais de poliestireno expandido, conforme sua utilização. O poliestireno cristal e o poliestireno de alto impacto são outras formas de se comercializar o poliestireno, porém nesta revisão será dado destaque ao poliestireno expandido, que tem sigla internacional (EPS) e o nome Isopor® é uma marca registrada. A obtenção do EPS acontece quando se adiciona

ao poliestireno um agente de expansão, formando uma espuma branca, dura e leve, com aproximadamente 98% da sua estrutura composta de poros fechados. ³⁸

40 – 44

Estima-se que 42% da produção mundial de EPS, desde o início deste século, tenha sido destinada ao mercado de embalagens, enquanto outros 46% foram empregados na construção civil. Hoje, a produção mundial de EPS possui crescimento de 3% ao ano com a maior capacidade concentrada na China, que detém 57% do mercado global. ^{45 46}

Em função do crescimento populacional, urbanização e introdução da cultura de produtos descartáveis, o descarte de resíduos de EPS tem sido crescente. O EPS descartado incorretamente após consumo, como mostrada na Figura 20, facilita o espalhamento do material pelo ambiente, que pode permanecer sem se desintegrar por aproximadamente 150 anos. Estima-se que cerca de 50% dos produtos de EPS permanecem em uso após 2 anos de sua fabricação, mas somente 3% são ainda empregados passados 10 anos. Este material ainda é considerado não biodegradável, porém, um estudo de sua degradação biológica foi encontrado na literatura durante esta revisão, em que um microrganismo encontrado na larva do Tenébrio, conhecida como bicho da farinha, é o responsável pela decomposição. ^{44 46 – 50}

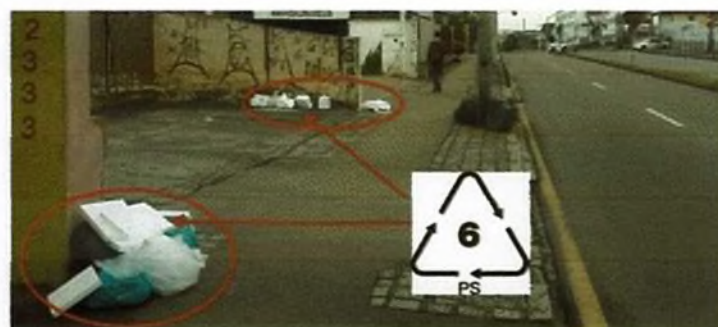


Figura 20 – Descarte de EPS na Rua Marechal Floriano, Curitiba - PR (25/01/2016) identificado de acordo com ABNT NBR 13.230/94. ⁵⁰(Acervo pessoal).

O isopor pós consumo, considerado um resíduo sólido não perigoso, é reciclável devido à sua característica termoplástica, podendo voltar a ser poliestireno disponível como matéria prima para utilização em diversos processos. A reciclagem se dá pela transformação que altera as propriedades físicas ou físico-químicas de objetos inservíveis e produz insumos ou novos materiais. Processos

de reciclagem do EPS geram uma redução indireta dos impactos ambientais causados pelo ciclo primário de produção do poliestireno, considerando as emissões de CO₂ e a redução dos insumos energéticos como petróleo, combustível e eletricidade, como pode ser visto na Figura 21. ^{46 51 - 54}

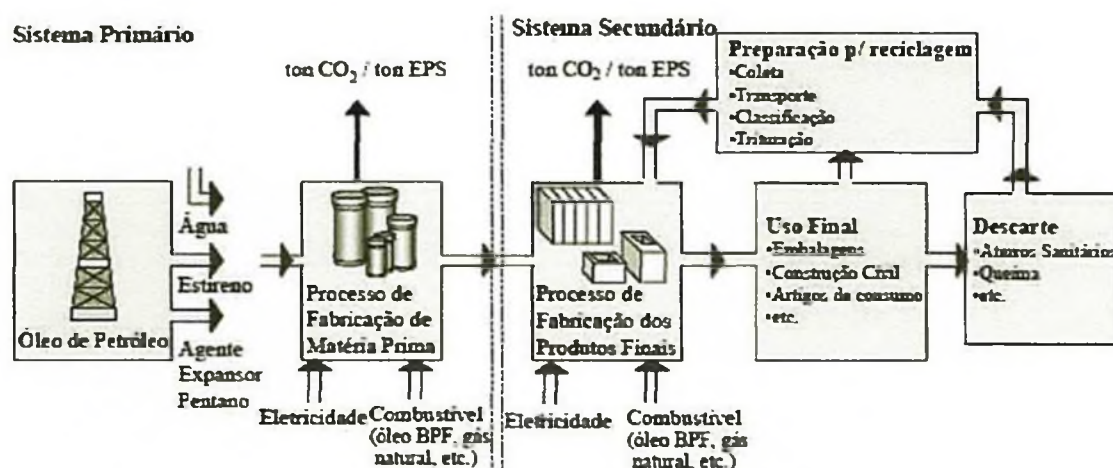


Figura 21 - Ciclo de vida do EPS considerando sua reciclagem. ⁴⁶

Mas, em se tratando de EPS, a reciclagem é apenas uma potencialidade, uma vez que a quantidade de material que é reciclado atualmente é desprezível comparada à quantidade consumida. A falta de coleta seletiva, os poucos estudos sobre a avaliação do ciclo de vida dos materiais de EPS e a dificuldade em transportar um material de baixa densidade, prejudicam o desenvolvimento de processos de reciclagem. A adoção de práticas como a solubilização pode ser utilizada como alternativa para redução do volume e retirada de contaminantes. ⁴⁶

47

Para polímeros, de uma forma geral, os processos de reciclagem podem ser classificados em: primário, secundário, terciário ou quaternário. Resumidamente, esses tipos de reciclagem são descritos, como segue: ^{46 55}

1) Reciclagem primária: é o aproveitamento de resíduos industriais no mesmo processo gerador do resíduo. Isso é possível porque o resíduo é constituído por polímero virgem, ou seja, que nunca sofreu um processo de transformação.

2) Reciclagem secundária: refere-se aos processos físicos que transformam o polímero pós consumo, normalmente utilizando solubilização, trituração e extrusão.

3) Reciclagem terciária: é um processo de despolimerização em que se produz insumos ou combustíveis por solvólise (hidrólise, alcoólise e/ou amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperaturas, gaseificação e/ou hidrogenação) ou ainda métodos térmicos/catalíticos (pirólise e a utilização de catalisadores seletivos).

4) Reciclagem quaternária: como última alternativa, recupera-se a energia do material por incineração controlada. O conteúdo de energia dos polímeros é alto comparado a outros materiais. Assim, cerca de 1Kg de resíduo polimérico tem o mesmo conteúdo energético que 1L de óleo combustível e é maior que o conteúdo de 1Kg de carvão. A problemática se dá pelas substâncias tóxicas formadas durante a combustão.

A reciclagem secundária do EPS é a mais utilizada no Brasil devido a vários fatores, como: custo de mão-de-obra; baixo investimento para instalação de uma planta de reciclagem e grande volume de polímero pós-consumo, ao contrário dos países da Europa e do Japão que utilizam as reciclagens química e energética, majoritariamente. Já existem compactadores de resíduos de EPS à venda para instalação em hotéis, restaurantes, indústria da pesca, hospitais, empresas portuárias, indústria eletrônica e seus fornecedores, que facilitam a gestão desses resíduos e podem ser lucrativos com a venda do material prensado. Os processos de reciclagem de EPS são definidos de acordo com a utilização do produto final, como é possível observar no esquema da Figura 22. 44 46 48 52 55 56

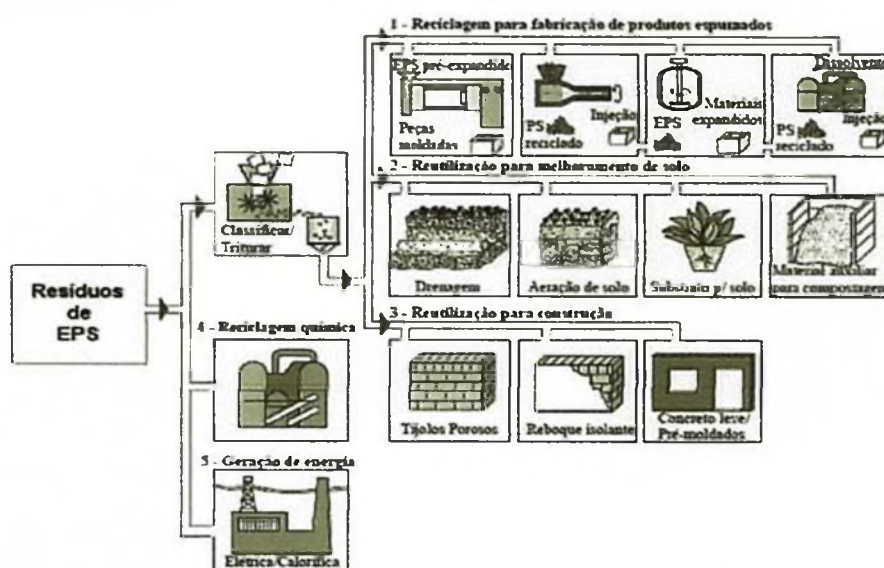


Figura 22 - Processos de transformação dos resíduos de EPS de acordo com a finalidade. 46

No Brasil, existem algumas empresas que produzem molduras, rodapés, perfis para obras civis, solados plásticos para calçados e insumos para concreto leve com EPS reciclado. Porém, existe legislação específica para a produção de novos produtos feitos a partir de material reciclado, normalmente necessitando ter na composição uma parte de matéria prima virgem. Essa composição é de aproximadamente 60% a 70% de matéria-prima virgem para, respectivamente, 40% a 30% de resíduos de poliestireno, conforme as características desejadas e exigidas para cada produto final. 46 56 – 60

Um desses processos de reciclagem está ilustrado na Figura 23, que mostra as quatro etapas realizadas para formar três produtos de reciclagem, sendo o último, o *pellet*, atualmente utilizado na produção de molduras e rodapés. 60

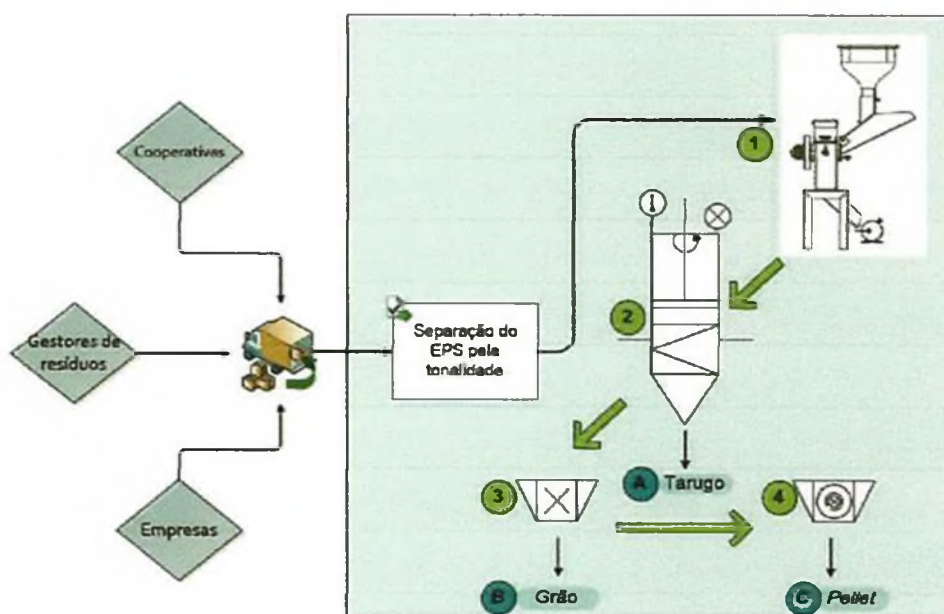


Figura 23 – Esquema do processo de reciclagem secundária do EPS realizada pela empresa Termotécnica, situada na região metropolitana de Joinville – SC. Etapas: (1) Trituração; (2) Extrusão; (3) Trituração e (4) Transformação em *pellet*. Produtos reciclados: A (Tarugo); (B) Grão e (C) *pellets*.

O fluxo do processo de reciclagem se inicia com a coleta do EPS pós consumo por cooperativas, associações de catadores e programas de coleta seletiva, e, chegando à recicladora, o isopor é separado pela tonalidade e encaminhado para as etapas:

(1) trituração do EPS,

(2) extrusão do EPS: forma o tarugo (A), primeiro produto de reciclagem,

(3) *trituração do tarugo: forma o grão (B), segundo produto de reciclagem,*
e

(4) *transformação do grão: forma os pellets (C), terceiro produto de reciclagem.*

Os três produtos obtidos nas etapas (2), (3) e (4) do processo de reciclagem podem ser observados na Figura 24, sendo (A) o tarugo, (B) o grão e (C) o *pellet*.

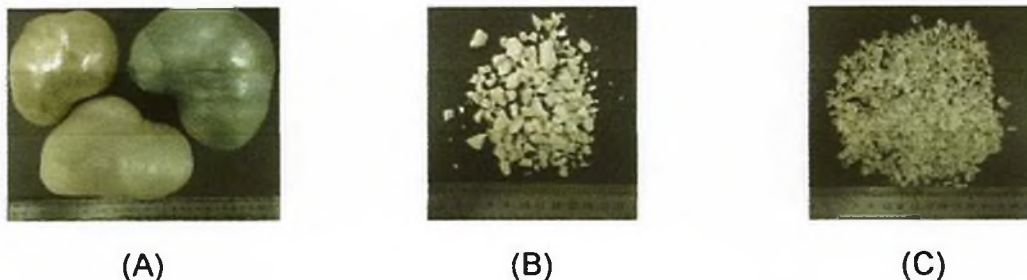


Figura 24 - Materiais produzidos pela reciclagem secundária do EPS.

Na literatura e em artigos técnicos são encontrados estudos e patentes sobre a reciclagem de EPS que utilizam técnicas de degradação e solubilização, com a avaliação da eficiência dos processos e dos efeitos causados nas propriedades do poliestireno. Um dos desafios apresentados é aquele que envolve o desenvolvimento de tecnologias para o emprego do poliestireno reciclado em composições poliméricas, a fim de contribuir para seu reciclo em outras cadeias produtivas e de obter artefatos com propriedades diferenciadas. ^{47 60 – 67}

3.3 AS ESPUMAS DE POLIURETANO (EPU)

O poliuretano (PU), descoberto por Otto von Bayer e colaboradores em 1937, representa hoje cerca de 5% em peso de todo polímero produzido no mundo, com produção estimada em 18 milhões de toneladas em 2016, o que representa um crescimento de 12% desde 2008. Este polímero é capaz de constituir os mais diferentes artefatos, desde duros e resistentes até espumas macias.^{67 68}

A indústria de poliuretano depende de recursos fósseis para a produção de suas matérias primas, com processos que demandam alta tecnologia e mão de obra especializada. Mundialmente, o seu mercado é liderado pelas grandes empresas do setor químico: Bayer, BASF, Dow Chemical Company e Huntsman Corporation, que produzem seus reagentes. Outra parte da produção é feita por plantas industriais de menor porte, que fracionam os insumos básicos adquiridos das grandes multinacionais e fábricas especializadas. O Brasil detém tecnologia com padrão mundial para a produção de poliuretanos, de plantas com capacidade de produção de até 14 mil toneladas por ano, como a Purcom (Santana de Parnaíba – SP), por exemplo.⁶⁷

As aplicações do PU são voltadas para as indústrias de mobiliário, de construção civil, de eletrodomésticos, automotiva e de vestuário, como pode ser visto na Figura 25, que traz imagens de quatro artefatos que o utiliza.^{6 66 69 – 73}



Figura 25 – Quatro artefatos feitos com poliuretano ou composições poliméricas que o utilizam. Da esquerda para a direita: jaqueta de couro sintético, calçado de proteção individual, bolsa para transporte de objetos, sofá revestido com couro sintético e estofado com espumas de poliuretano. (Imagens da internet)

Na literatura, é possível encontrar diversos estudos que investigam a utilização do PU e de suas composições em vários campos da ciência, como: na administração controlada de fármacos, em equipamentos oncológicos e cirúrgicos, e em filtros para a purificação da água, ar e biodiesel, por exemplo. Dentre os tipos de materiais produzidos com poliuretano, o foco desta dissertação é a sua forma

expandida, conhecida como espuma de poliuretano (EPU), um material muito utilizado na indústria de embalagens, na construção civil e no campo da separação química. ^{6 9 70 73 74}

Espuma de PU pode ser usada em itens decorativos, cabeçalhos de janelas, colunas e armações de portas, uma vez que é um material leve e resistente. Como pode ser visto nos exemplos da Figura 26, várias utilizações são dadas ao material espumado de poliuretano, de acordo com suas propriedades. As usadas como filtro de ar ou água, por exemplo, têm a vantagem de serem limpas e esterilizadas após o uso. ^{9 75}



Figura 26 – Aplicações das espumas de poliuretano. Rígidas: preenchimento de paredes e refrigeradores. Flexíveis: curativos, isolamento acústico, filtros de água e colchões. (Imagens da internet)

O interesse na produção dessas espumas deve-se às suas características de estabilidade e fácil manuseio, sendo normalmente empregadas sem nenhum pré-tratamento, o que simplifica muito sua utilização. A resistência química de algumas espumas foi avaliada, chegando-se à conclusão que se trata de um material muito estável, que não sofre alteração na presença de vários solventes orgânicos e de substâncias básicas e ácidas, mas podem ser oxidadas com permanganato de potássio em meio alcalino, degradadas por ácido sulfúrico e nítrico concentrado ou quando aquecidas entre 180° a 220°C. ^{76 77}

Relatórios sobre sua produção indicam que a procura global de EPU no mercado foi de 9,46 milhões de toneladas em 2015 e deverá atingir 12,74 milhões de toneladas até 2024, segundo as estimativas. Seguindo o mercado de poliuretanos em geral, a China tem a maior produção e é o maior mercado de poliuretano expandido no mundo, com uma participação de 31% em 2015. ^{63 67 68}

A produção global de EPU é fragmentada, existindo produtores independentes e multinacionais de grande porte como as citadas anteriormente, somadas a Trelleborg AG e a Recticel, que movimentam um mercado em expansão, com expectativa de valor de US\$ 91,96 bilhões em 2024.⁷⁵

Outros interesses movimentam a pesquisa em EPU, dada a sua diversidade de aplicações. É possível ver publicações nas áreas da química de separação, permeação de gases, bioquímica e biotecnologia, que ressaltam as qualidades desse material, como: bom suporte para imobilização de células e enzimas, possui espaço para o crescimento de biomassa, tem facilidade do transporte de massa pela estrutura, fácil controle de poros durante a síntese, baixa toxicidade e baixo preço.^{6 8}

Como se não bastasse, EPU ainda pode ser comercializada na forma líquida, normalmente utilizada para selar lacunas e evitar vazamento de ar e água, em que o spray de espuma começa como um líquido que se expande e endurece com o passar do tempo.⁷

O processo de preparação do poliuretano ocorre em etapas. Normalmente a reação química entre o polioliol e o diisocianato é catalisada por uma amina, que transfere o hidrogênio da hidroxila do polioliol para o nitrogênio do grupo isocianato. Como pode ser visto na Figura 27, em que o catalisador é 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), o poliuretano formado tem segmentos rígido e flexível, característica da morfologia desse polímero.⁷⁵

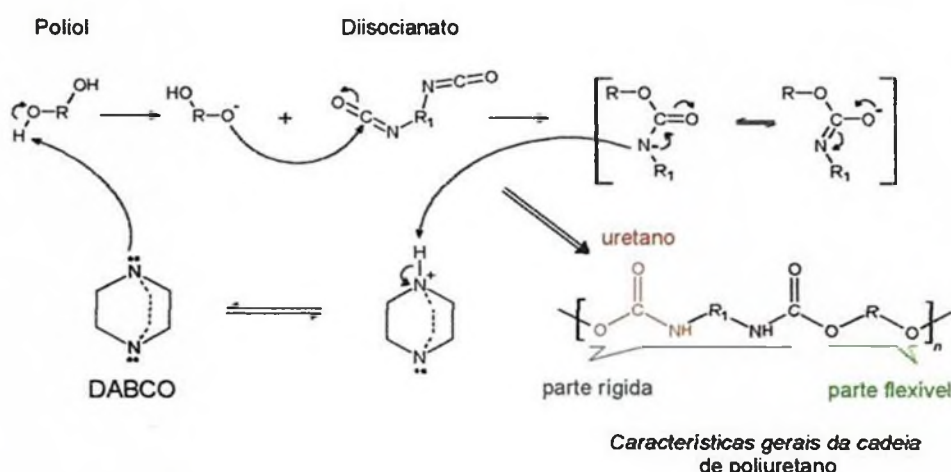


Figura 27 - Reação de formação da cadeia do poliuretano com o segmento rígido originário do isocianato e o segmento flexível do polioliol. Adaptado^{7 69}

A formação do etóxido, mais básico que a hidroxila, e os elétrons π da ressonância do isocianato acomodados sobre o núcleo de nitrogênio, contribuem para a formação das ligações N–H e O–C do carbamato. O DABCO, oferece um caminho menos energético para a transferência do H^+ , pois seu par de elétrons está bem disponível para compartilhamento, tornando-o melhor nucleófilo que o poliol.

80 81

São vários os catalisadores usados na síntese de poliuretanos, na sua maioria aminas terciárias e compostos organometálicos, principalmente à base de estanho, que participam da formulação conforme o tipo de poliuretano desejado. A atividade de um catalisador é menor quando utilizado sozinho, porém quando combinados a atividade catalítica aumenta e o custo/benefício da produção melhora. Muitos são os reagentes utilizados na formulação de EPU, aditivos podem ser utilizados e monômeros com funcionalidades e cadeias diferentes formam poliuretanos completamente diferentes uns dos outros.⁸²

Isocianatos são os reagentes representados pela fórmula geral $R(N=C=O)_n$, em que R é qualquer grupo aromático, alifático ou cíclico, e n representa a sua funcionalidade, que pode variar de 2 (diisocianato) até 4 (poliisocianato). Este grupo tem alta reatividade, devido ao carbono ser um centro eletrofílico formado pela sequência em ressonância das duplas ligações, como mostrada na Figura 28, em que o pronunciamento da carga positiva varia de acordo com o R ligado ao grupo funcional.^{6 4 70 81 83}

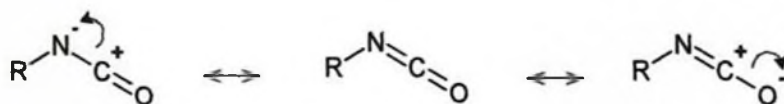


Figura 28 – Estruturas eletrônica do grupo isocianato.⁵

O químico francês Charles Adolphe Würtz foi o primeiro a sintetizar isocianatos em 1848. Porém, apesar de muitos métodos de preparação reportados na literatura, a fosgenação de aminas tornou-se o único método de importância industrial.⁷⁰

Um isocianato muito utilizado na síntese de poliuretanos é o diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI), também encontrado no mercado de poliuretano na forma polimérica. A produção de MDI necessita de várias matérias primas, como:

benzeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico, gás natural, formaldeído e cloro, e inicia-se com formação de nitrobenzeno, que é hidrogenado para produzir anilina, que então reage com o formaldeído produzindo amino difenilmetano (MDA). Finalmente, o gás fosgênio, obtido por reação do cloro com monóxido de carbono, reage com o MDA para formação do MDI, num processo que envolve reações laterais.^{67 69 81}

Na Figura 29 é possível observar a molécula do MDI e de sua forma polimérica, com massa molar que é variável de acordo com a quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura.

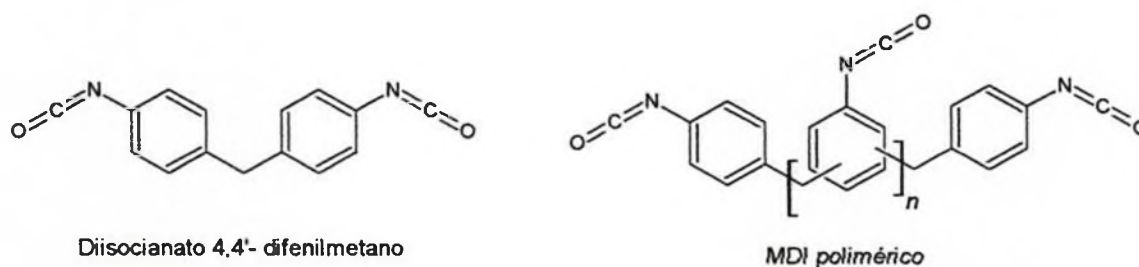


Figura 29 - Fórmulas estruturais do diisocianato 4,4'- difenilmetano e do MDI polimérico.⁷

O poliol é o outro reagente principal na preparação de espumas de PU, sendo este um termo que abrange uma grande variedade de compostos encontrados no mercado de poliuretano. Um exemplo de poliol é o polibutadieno hidroxilado (PBH), com representação genérica mostrada na Figura 30. Obtido pela polimerização radicalar do butadieno, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, tem uma estrutura hidrocarbônica e telequímica, ou seja, possui extremidades reativas. O polibutadieno hidroxilado da Petroflex, utilizado neste trabalho, é um oligômero com $MM = 2700 \text{ g.mol}^{-1}$, funcionalidade média 2,49 e 20,7% da stereoquímica relativa correspondete à porção vinílica (encadeamento 1,2), 19,7% à configuração 1,4-cis e 59,6% para a 1,4-trans.^{6 15 84 – 86}

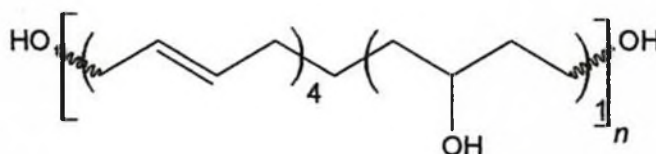


Figura 30 - Estrutura molecular genérica do mero do polibutadieno hidroxilado (PBH).⁸⁶

Sua baixa temperatura de transição vítrea permite a preparação de poliuretanos com propriedades elastoméricas, mesmo em temperaturas baixas, e de espumas de PU do tipo flexíveis.^{17 87}

As formulações que dão ao polímero o aspecto de espuma necessitam de substâncias que funcionem como agentes de: expansão, reticulação, extensores de cadeia e tenso ativos, além dos catalisadores já mencionados para a síntese de poliuretanos. A química da EPU se dá sobre duas reações principais: a reação de gelificação, responsável pela formação do grupo uretano, e a reação de expansão ou sopro, realizada por agentes de expansão.⁷

Agentes de expansão são substâncias que reagem para promover uma expansão primária da massa polimérica. Como mostrado na Figura 31, a reação da água com o isocianato forma o ácido carbâmico, um composto instável que se decompõe em amina e dióxido de carbono, sendo este o gás expensor primário da massa uretânica.⁶⁶

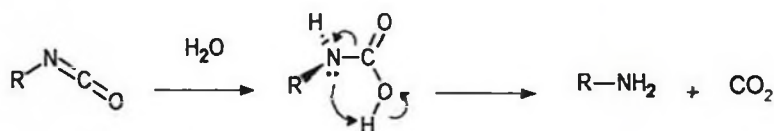


Figura 31- Água como agente de expansão: equação da reação entre o grupo isocianato e a água formando o grupamento amina e gás carbônico.⁶

Ao mesmo tempo em que a água promove a expansão da massa polimérica pela reação com o isocianato, a amina produzida reage com esse composto, formando o grupamento ureia, como mostrado na Figura 32. Este novo grupamento aumenta a viscosidade da massa em expansão e, conseqüentemente, a rigidez da espuma produzida.¹⁷

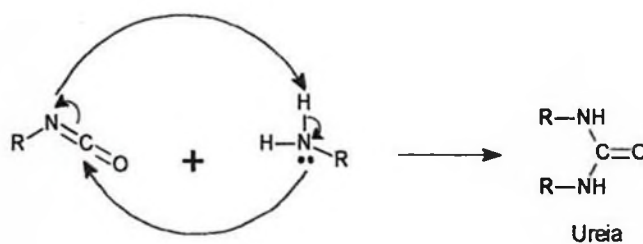


Figura 32 – Formação da grupamento ureia: equação da reação os grupos amina e isocianato.⁸⁵

Além da água, algumas formulações contam com um agente de expansão auxiliar, normalmente solventes com baixo ponto de ebulição que não reagem com os demais componentes. O controle da densidade das espumas é realizado

principalmente por meio das quantidade empregadas de água e agentes de expansão auxiliares.^{6 7 69 73}

Já os agentes tenso ativos são substâncias que servem para controlar a espumação, auxiliando na formação das bolhas e na estabilização das paredes celulares durante o processo de expansão. A quantidade desse agente está diretamente relacionada com o tamanho e formato dos poros, tendo os tenso ativos à base de silicone sua maior aplicação comercial na área de EPU.⁸⁸

Durante a expansão, quando o volume da mistura reativa se torna pequeno em comparação ao volume das bolhas em expansão, a área de contato entre as bolhas confinantes torna-se uma estrutura triangular chamada tecnicamente de bordas de Plateau, como pode ser visto na Figura 33. O líquido é transferido das membranas para as bordas de Plateau por fluxo capilar, levando à formação das células poliédricas irregulares, que se aproximam da forma de um octaedro truncado.^{89 69 90}

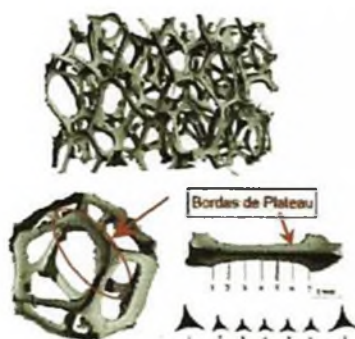


Figura 33 - Estrutura típica de uma espuma com destaque para uma célula e as bordas de Plateau.^{6 90}

Os extensores de cadeia ou reticuladores são glicóis ou poliaminas de baixa massa molar e funcionalidade igual ou superior a 3, que reagem com o isocianato formando segmentos rígidos de poliuretano ou de poliureia, respectivamente, alterando as propriedades da espuma.⁶⁶

Em laboratório, o processo de fabricação das espumas pode acontecer preparando um pré polímero através da mistura de um polioliol com excesso de isocianato, numa primeira etapa, seguida da adição dos demais componentes. Também pode ser realizado em um único passo, conhecido como método “one-shot”, que elimina a etapa de formação do pré polímero.^{70 74 91}

A mistura dos reagentes em um único passo dá ao sistema reacional um aspecto cremoso, resultado da saturação da massa polimérica pelo dióxido de carbono formado na reação entre o isocianato e a água. Juntamente com a "cremosidade" da mistura, inicia-se a etapa de crescimento, que acontece por cerca de dois minutos. Para garantir que a reação ocorra por inteiro a nível molecular, a cura é feita por 24 horas, podendo ser realizada em estufa com temperatura controlada.^{17 91}

As características físicas e químicas das EPU dependem principalmente do seu processo de preparação e podem ser controladas industrialmente, pela escolha e quantidade adequada das matérias-primas usadas no processo. Desta forma, a estrutura das células poderá ser constituída de membranas abertas ou fechadas, o que classifica as EPU em rígidas ou flexíveis. As rígidas são mais utilizadas como artefato estrutural e para isolamento térmico e acústico, enquanto as flexíveis têm uma gama maior de aplicações, formando o principal segmento de espuma de PU, com 55% do volume global de espumas em 2015.^{6 75 92}

Em geral, EPU flexíveis são preparadas a partir de polióis de alta massa molar, que varia de 1000 a 6000 g.mol⁻¹, e baixo grau de funcionalidade, entre 1,8 a 3, ao contrário das espumas rígidas em que o poliál apresenta massa molar abaixo de 1000 g.mol⁻¹ e alta funcionalidade, de 3 a 12. Em alguns trabalhos pode ser observado que a proporção em massa 2:1 entre o poliál e o isocianato, respectivamente, produziram espumas flexíveis, enquanto a proporção 1:1 produziram espumas rígidas. A quantidade de células abertas durante a expansão dependerá da velocidade da reação de polimerização, do volume e pressão do gás gerado e/ou liberado, do controle da viscosidade, da proporção entre os catalisadores, dentre outras questões.^{70 93}

O desafio para garantir a flexibilidade ou a rigidez das espumas é preservar o equilíbrio entre as reações de gelificação e de expansão, a fim de evitar o colapso da espuma ou a produção de imperfeições no material, provocadas por aberturas prematuras de células ou por regiões com células fechadas e abertas. O gás de expansão difunde das bolhas menores, de maior pressão interna, para as bolhas maiores, de menor pressão, causando um crescimento das bolhas maiores e um consumo das bolhas menores. As bolhas formadas no início da polimerização são

muito pequenas e quase esféricas, mas conforme elas expandem, tendem a se alongar na direção das paredes da espuma ^{6 17 81 70 90}

A espuma flexível possui grande aplicabilidade na pré concentração e separação de uma grande variedade de compostos em diferentes meios. A potencialidade de aplicação de EPU flexível como material para absorção e separação de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em soluções aquosas, foi pioneiramente observada por Bowen, em 1970. Isso foi possível porque as espumas flexíveis são constituídas de células com membranas abertas, com alta porosidade e flexibilidade, características necessárias para esse emprego. ⁹⁴

Na área de separação, as EPU são versáteis, podendo ser aplicadas para a extração em fase sólida de diferentes matérias por causa da presença de grupos não polares e polares em suas estruturas, o que resulta em grande afinidade por diversos tipos de substâncias químicas. Alguns autores também descrevem o uso de EPU para permeação de gases e tratamento de água, sendo que as espumas são usadas para a adsorção de algumas classes de substâncias mais fortemente adsorvidas por certas formulações de EPU, que variaram de moléculas livres altamente polarizadas em soluções aquosas a iodo e compostos aromáticos. Valores elevados de absorção foram observados para várias espécies em espumas de diferentes densidades e área superficial. ^{9 77 95}

Estes aspectos distinguem as EPU das separações utilizando membranas convencionais, nas quais a membrana sólida atua apenas como um mero agente separador, diferenciador ou um meio de transporte. As EPU, além de separar e pré-concentrar, agem como absorvedores de íons ou moléculas, sobre e internamente à membrana, por isso há aplicações das EPU na prevenção e no controle da poluição ambiental relatadas na literatura, inclusive com aplicação em estações transportáveis ou compactas de purificação da água. ^{7 9 64 70 92}

Em outros estudos foram observadas que em algumas composições de espumas, certas cadeias que reduzem a sua flexibilidade podem também afetar diretamente a difusividade de gases permeantes, como é o caso de grupamentos volumosos ou rígidos como os aromáticos, que diminuem o coeficiente de difusão dos gases, pois não permitem a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. ⁸

Outras aplicações de EPU flexíveis mais comuns incluem as espumas de revestimento acústico e as esponjas para limpeza em geral e higiene pessoal, com densidade entre 23 kg.m⁻³ e 26 kg.m⁻³. As características físico-químicas das espumas que permitem sua aplicabilidade são influenciadas por diversos fatores, sendo muito difícil separar o efeito de cada um dos grupos morfológicos nas características finais do produto. Algumas propriedades, como: densidade aparente, temperatura de transição vítrea e formato dos poros da espumas, são normalmente utilizadas na caracterização industrial de espumas flexíveis para prever sua possível utilização. ^{6 7}

A produção de EPU com características diferenciadas das existentes no mercado pode ampliar a aplicação desse material. Desta forma, este trabalho buscou produzir espumas flexíveis de PU adicionando *pellets* de poliestireno expandido reciclado em sua formulação, a fim de associar as propriedades dos polímeros na EPU e de oferecer uma outra alternativa para o aproveitamento do EPS reciclado, daquelas encontradas em literatura. Para isso, foi necessário criar um processo tecnológico que possibilitasse a adição do EPS na formulação da EPU, que, depois de produzidas com diferentes proporções em massa entre EPS e PBH, foram caracterizadas a fim de prever uma possível utilização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Neste trabalho foram utilizados os seguintes solventes: acetato de etila (Synth), acetona (Vetec), cicloexanona (Synth), cicloexano (Synth), ciclopentano (Synth), d-Limoneno (Vetec), estireno (Arofibra), HCvInodorSolv KM (Clarus)^f, metanol (Synth) e tolueno (Synth). Os solventes foram utilizados como recebido, com exceção do estireno que foi purificado empregando dois métodos, a saber:

- 1) coluna recheada com materiais para purificação;
- 2) destilação fracionada com pressão reduzida.

Além do isopor® (EPS-I), obtido de resíduos de embalagens de equipamentos laboratoriais e de caixas de isolamento térmico, foram utilizadas mais duas fontes de PS, o grão (EPS-G) e o *pellet* (EPS-P), produzidos pela reciclagem de EPS da empresa Termotécnica. Esses materiais foram utilizados como recebidos.

Os reagentes utilizados na mistura, além do estireno e do EPS-P, foram:

- Iniciadores: 1) 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) em solução de tolueno 0,2 mol.L⁻¹ (Aldrich). Utilizado como recebido. 2) Peróxido de benzoíla. Purificado por dissolução em clorofórmio, filtração com papel pregueado, precipitação em metanol gelado e seco *em capela*.
- Poliol: polibutadieno hidroxilado - PBH (Petroflex). Rotaevaporado por 2 h a 85°C e pressão de 160 mmHg, feita com bomba de vácuo.

Os reagentes para a produção das espumas, além do PBH, foram:

- Catalisadores: 1) 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano DABCO (Sigma-Aldrich). 2) Octanoato de estanho (EVONIK). Utilizados como recebidos.
- Isocianato: diisocianato 4,4'-difenilmetano polimérico – MDI (Arofibra). Utilizado como recebido.
- Agente de reticulação: glicerina (Synth). Utilizado como recebido.
- Surfactante: óleo de silicone 50cP (Synth). Utilizado como recebido.
- Agentes de expansão: água destilada e ciclopentano (Vetec). Utilizados como

^f Solvente ecológico biodegradável.

recebidos.

4.2. EQUIPAMENTOS

Foram utilizadas diversas vidrarias e equipamentos do Laboratório de Materiais Poliméricos – LAMAP durante os processos de: tratamento do EPS, produção das misturas e produção das espumas. O laboratório de Química do Câmpus Jaraguá do Sul/Centro do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC-JAR) foi utilizado durante os testes iniciais de solubilidade do EPS e para obtenção da densidade aparente das espumas.

Para a caracterização dos reagentes utilizados e produtos desenvolvidos, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Calorimetria Exploratória Diferencial (CED): equipamento Netzch modelo DSC 200F3 MAIA do Centro de Pesquisa em Química Aplicada – CEPESQ da UFPR.
- Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): equipamento Bomem do Laboratório Multiusuário de Infravermelho do Departamento de Química da UFPR.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU com sistema de análise química tipo EDS (Oxiford) com software AZ Tech (Advanced) com detetor tipo SDD de 80 mm², do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN): equipamento Bruker Avance III de 400 MHz do Centro de RMN da UFPR.
- Viscosímetro: equipamento Brookfield DV-II Ultra do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada - LACTA da Usina Piloto A do Centro Politécnico da UFPR.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Tratamento do estireno e preparação das dispersões de EPS

A purificação do monômero de estireno ocorreu por dois métodos:

Método 1: utilizou-se uma coluna recheada com algodão, sílica ativa,

alumina ativa, carbonato de potássio e carvão ativado granulado 1 – 2 mm, acoplada a um balão com adaptador de vácuo e um *trap*, como mostrado na Figura 34. O estireno foi vertido de forma constante sem deixar a coluna secar, passando por ela com auxílio da pressão reduzida gerada pela bomba de vácuo.



Método 1: coluna



Método 2: destilação

Figura 34 – Sistemas usados para a purificação do estireno.

Método 2: a destilação foi feita após o monômero ser lavado com solução alcalina e água destilada. A destilação foi conduzida sob pressão reduzida, feita por uma bomba com válvula de regulação adaptada com um *trap*, permanecendo em torno de 260 mmHg. O aquecimento, de 85 ± 5 °C, foi feito com banho de vaselina e a condensação com circulação de água gelada, cerca de 2°C. No balão foram adicionados 5 g de enxofre para cada 250 mL de estireno, a fim de evitar a polimerização do monômero, e no interior da coluna, envolvida por papel alumínio, foi colocado um fio de cobre enrolado em espiral, para evitar a oxidação do estireno durante a destilação.

Com a temperatura dos laboratórios mantida em 20 ± 2 °C e os parâmetros de solubilidade para o poliestireno consultados, os solventes puros e misturas de solventes foram testados na solubilização dos materiais de poliestireno: EPS-I, EPS-G e EPS-P, de acordo com a sequência de procedimentos descrita a seguir:¹⁸

47 96

1º: Utilizando diferentes proporções m/m entre soluto e solvente, cada material foi adicionado a tubos de ensaio contendo os seguintes solventes: acetato de etila, acetona, cicloexano, cicloexanona, ciclopentano, d-Limoneno, estireno, HCv InodorSolv KM e tolueno.

2º: Os tubos foram fechados e agitados, manualmente, cinco vezes, por aproximadamente cinco minutos, durante um período de 24 h.

3º: Os resultados visuais foram anotados observando a ocorrência da formação da dispersão e a existência de precipitação de poliestireno após a interação com o solvente.

4º: Misturas de solventes foram testadas utilizando este mesmo procedimento.

5º: As dispersões para utilização nas misturas foram preparadas, medidas suas viscosidades e armazenadas em frascos de vidro, sob refrigeração.

4.3.2 Misturas de PBH com Poliestireno

Os sistemas utilizados para produzir as misturas foram montados como mostrado na Figura 35, adaptando os métodos encontrados em literatura para a graftização de poliestireno em polibutadieno, tendo como proporção molar de partida: 1:80:2, entre PBH, estireno e iniciador, respectivamente. ^{33 97 98}



Sistema com agitação magnética



Sistema com agitação mecânica

Figura 35 – Sistemas usados para a preparação das misturas de PBH com Poliestireno.

Foram realizados 16 processos de mistura, sendo os 10 primeiros com agitação magnética, e os demais agitação mecânica. Num primeiro momento, foram elaboradas misturas sem a adição de EPS e, posteriormente, o *pellet* foi adicionado à mistura de PBH e solvente, de forma direta ou previamente solubilizado. O planejamento das misturas está apresentado na Tabela 1 e foi organizado da seguinte forma:

- 1) Misturas do PBH com estireno: 5 formulações.
- 2) Misturas do PBH com dispersões de EPS: 5 formulações.
- 3) Misturas do PBH com EPS: 6 formulações.

Tabela 1 – Formulações e condições utilizadas na preparação das misturas.^{32 34 99}

1) Misturas do PBH com estireno									
Mistura	PBH* (g)	PB** (g)	AIBN (g)	Estireno (g)	Solvente (mL)	Tempo de adição de estireno (min) ±10	Tempo de mistura (h)	Hidroqui- nona (g)	Temp (°C) ±5
1	10	-	1,5	28	Tolueno 30	50	2	1	75
2	10	-	1,5	28	Tolueno 30	50	6	1	75
3	10	1,5	-	28	Tolueno 30	50	6	1	78
4	10	1,5	-	28	Tolueno 30	50	6	-	75
5	10	1,5	-	28	AcOEt 30	50	6	-	75
2) Misturas do PBH com dispersões de EPS									
Mistura	PBH (g)	PB (g)	Solvente (mL)	Solução EPS-P (g)	Tempo adição da solução (min) ±10	Tempo de mistura (h)	Temperatura (°C) ±5		
6	10	1,5	Tolueno 20	Tolueno 15	50	12	75		
7	10	1,5	Tolueno 20	Estireno 15	50	12	75		
8	10	1,5	AcOEt 20	AcOEt 15	50	12	75		
9	10	1,5	-	Estireno 15	50	4	75		
10	10	1,5	-	Estireno 10	50	4	75		
3) Misturas do PBH com EPS									
Mistura	PBH (g)	PB (g)	Estireno (g)	Tempo adição (min) ±10	EPS-P*** (g)	Tempo de mistura (h)	Temperatura (°C) ±5		
11	40	1,5	60	50	-	6	75		
12	40	1,5	60	50	8	6	75		
13	40	1,5	60	50	20	6	75		
14	40	1,5	48	50	-	6	75		
15	40	1,5	48	50	8	6	75		
16	40	1,5	48	50	20	6	75		

* Polibutadieno Hidroxilado

** Peróxido de benzoila

*** Poliestireno Expandido reciclado em *pallets*

Em todas as misturas, o PBH ficou por cerca de 15 min em contato com o iniciador no balão de três bocas, sob agitação, atmosfera de nitrogênio e banho de vaselina a $75 \pm 5^\circ\text{C}$. As misturas nomeadas de 1 a 8 contaram com a solubilização do iniciador antes do contato com o polioli, enquanto que nas demais o iniciador peróxido de benzoíla foi adicionado diretamente ao PBH. O tempo de reação foi cronometrado apenas após a adição total do estireno ou da dispersão de EPS-P. Nas misturas 11 a 16 a massa de EPS-P foi adicionada de uma só vez, logo após a adição total do estireno.

As misturas 1 e 2 utilizaram hidroquinona para o término da reação e seus produtos foram purificados utilizando as operações de precipitação em metanol gelado e separação em funil de decantação. Na mistura 3 também foi utilizada hidroquinona, porém o produto foi precipitado em metanol gelado e filtrado a vácuo para sua separação. As demais misturas não utilizaram hidroquinona. Os produtos de todas as misturas foram colocados em placa de petri, secos inicialmente em capela e, posteriormente em estufa por no mínimo 4 h a 85°C e 160 mmHg de pressão.

Para efeito de comparação, quatro produtos de referência foram produzidos e suas formulações podem ser visualizadas na Tabela 2, que apresenta: os brancos de Poliestireno (Bco-Poliestireno 1 e Bco-Poliestireno 2) que foram produzidos para observar a polimerização do poliestireno nas condições utilizadas nas misturas; o Bco-Mistura3 que utilizou a formulação da Mistura 3 citada na Tabela 1 e mostrou o efeito da utilização da hidroquinona na formulação das misturas 1 a 5, e o Bco-Mistura12 que utilizou a formulação da Mistura 12 citada na Tabela 1 mostrou o efeito da ausência de iniciador peróxido de benzoíla na formulação das misturas 11 a 16.

Tabela 2 – Formulação das referências

Brancos	PBH (g)	PB (g)	Estireno (g)	EPS-P (g)	Tolueno (mL)	Tempo reação (h)	Hidroqui-nona (g)	Temp ($^\circ\text{C}$) ± 5
Bco-Poliestireno1	-	1,5	28	-	-	3,5	-	75
Bco-Poliestireno2	-	1,5	28	-	30	4,0	-	75
Bco-Mistura3	10	1,5	28	-	30	6,0	1	75
Bco-Mistura12	40	-	60	8	-	6,0	-	75

O Bco-Poliestireno1 foi produzido adicionando-se a massa de estireno e peróxido de benzoíla ao mesmo tempo no balão, sem funil de adição. O Bco-Poliestireno2 foi preparado adicionando peróxido de benzoíla e tolueno ao estireno que foi colocado no balão. Ambos os processos utilizaram agitação magnética.

O Bco-Mistura3 foi preparado adicionando-se, por meio de um funil de adição, estireno ao PBH, que estava com o iniciador e tolueno no balão. A reação foi terminada adicionando hidroquinona na proporção molar 1:1 em relação ao peróxido de benzoíla. O produto foi purificado por filtração à vácuo e precipitado em metanol gelado.

O Bco-Mistura12 foi obtido adicionando-se ao PBH a massa de estireno ao balão, com o auxílio de um funil de adição. O peróxido de benzoíla não foi utilizado nesse processo e o *pellet* foi inserido no sistema logo após a adição total do estireno.

4.3.3 Produção das EPU's

O processo para a produção das espumas foi o "one-shot" em que foram utilizadas vidrarias para manipulação dos reagentes, balança analítica Shimadzu AUT 220 e copos de polipropileno para misturar os componentes e acondicionar as espumas durante a cura. A produção das espumas iniciou com uma formulação baseada em estudos anteriores.^{6 71 100 101}

Tendo como regra a proporção 2:1 m/m entre o polioli e o MDI, respectivamente, foram feitos testes até se obter uma formulação que desse origem a uma espuma com as características de flexibilidade e porosidade desejada, ou seja, com bolhas distribuídas em uma espuma elástica capaz de se deformar com ação da pressão e voltar à sua forma original sem comprometer macroscopicamente sua estrutura. Obtidas essas características, foram definidas as proporções entre os reagentes e a formulação básica estabelecida.

Os produtos das misturas 11 a 16 foram colocados em béqueres contendo PBH puro a fim de se obter misturas desses produtos com PBH nas concentrações de 10 % e 20 % m/m. Este processo foi realizado sob uma chapa aquecida e contou com agitação manual, utilizando um bastão de vidro, até completa homogeneização. Após esse procedimento, as misturas foram armazenadas, sendo agitadas novamente por alguns minutos antes da preparação das espumas.

Como mostrado no esquema da Figura 36, as espumas, feitas em triplicata, foram preparadas em um copo de polipropileno adicionando os reagentes do componente 1 e misturando-os até ocorrer a homogeneização do sistema. Posteriormente, os reagentes do componente 2 eram adicionados e misturados até a formação do estado cremoso que precede a espumação. Após o início da expansão da espuma, o sistema foi deixado em repouso por 24 h.

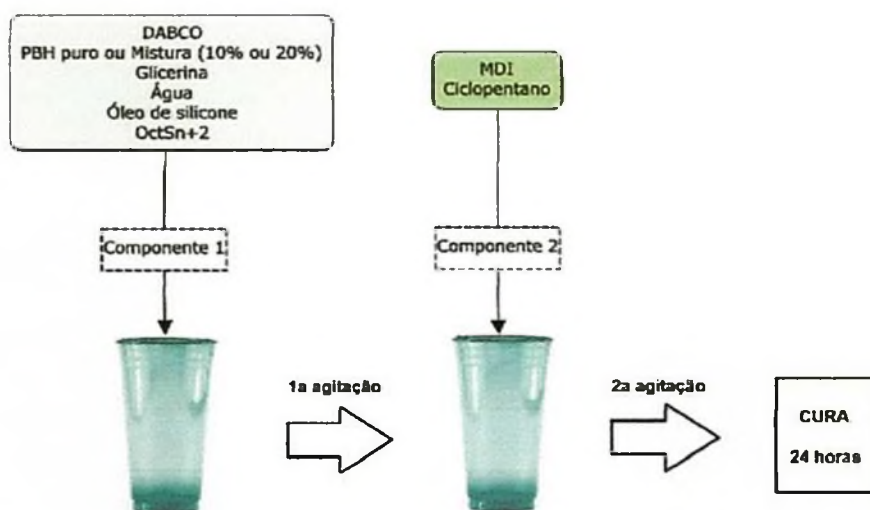


Figura 36 - Método "one-shot" de preparação da EPU em laboratório.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Materiais de Poliestireno e suas dispersões

Os materiais de poliestireno foram caracterizados termicamente por Calorimetria Exploratória Diferencial, adicionando-se, no cadinho de alumínio, cerca de 0,1 mg, 10 mg e 10 mg de EPS-I, EPS-G e EPS-P, respectivamente. O N_2 foi utilizado como gás de arraste e a taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. A rampa de aquecimento analisada corresponde à terceira corrida, que corresponde ao segundo aquecimento com varredura de -5°C a 150°C .

Os espectros de FTIR foram obtidos a partir das análises dos filmes dos materiais de EPS, feitos através da solubilização dos materiais em acetato de etila sobre um vidro de relógio, com posterior evaporação do solvente em capela. Os espectros foram analisados a fim de observar a existência das bandas características do poliestireno nos materiais. ¹⁰²

A análise com RMN de ^1H e de ^{13}C foi realizada solubilizando os materiais em clorofórmio deuterado (CDCl_3) com tetrametilsilano (TMS) como referência, para se obter uma solução 10 % m/m. Na análise dos espectros buscou-se identificar os sinais característicos do poliestireno.³⁸

As dispersões de poliestireno foram caracterizadas determinando a viscosidade aparente, em triplicata, e programando o equipamento para a análise com um *spindle* LV3 e uma temperatura de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

4.4.2 Reagentes e produtos das misturas

Estireno:

Quatro processos de purificação por coluna foram realizados, com um destes tendo apresentado as características descritas na literatura. O estireno obtido comercialmente e o destilado foram caracterizados por FTIR, utilizando a técnica de filme líquido em pastilhas de brometo de potássio (KBr). A análise dos espectros buscou identificar as bandas características do estireno e, assim, validar o método de purificação.

A Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de ^{13}C do estireno destilado foi realizada a fim de verificar os seus sinais característicos, sendo utilizada uma solução 5 % m/m do monômero com clorofórmio deuterado e TMS como referência.

Polibutadieno Hidroxilado:

O PBH foi caracterizado por FTIR, espalhando, com o auxílio de um bastão de vidro, uma pequena massa do polímero sobre uma pastilha de KBr, sendo possível observar as bandas características deste reagente.

Por CED, analisando a segunda rampa de aquecimento das corridas de -150 °C a 150 °C, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, obteve-se a temperatura de transição vítrea do PBH.

Os espectros na RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT-135 foram obtidos a fim de se verificar os sinais característicos do PBH, sendo este misturado ao clorofórmio deuterado com TMS a fim de se preparar uma solução de 10 % m/m.

Produtos:

As análises de FTIR foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr e espalhando sobre elas, com a ajuda de um bastão de vidro, certa massa de produto. A análise dos espectros procurou identificar se houve compatibilização entre os polímeros, comparando os espectros das misturas com aqueles do PBH puro. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bomem, empregando uma faixa espectral de 4000 - 500 cm⁻¹, com 16 varreduras por minuto e resolução de 4 cm⁻¹.

Os produtos foram solubilizados em CDCl₃ com TMS, a fim de se obter uma mistura 10 % m/m e então, analisados por RMN de ¹H, de ¹³C e DEPT-135. Os espectros foram analisados buscando-se identificar a copolimerização entre o estireno e o PBH.

A análise térmica por CED em atmosfera de nitrogênio foi realizada em duas corridas de aquecimento, com temperatura variando entre -150 °C e 150 °C, com as taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C.min⁻¹, sendo a segunda delas utilizada nas análises.

O rendimento mássico (R_m) dos produtos das misturas de PBH e EPS-P foi calculado utilizando-se a Equação 1, considerando a razão entre a massa do polímero seco (m_r) e a massa que, teoricamente, seria obtida para um rendimento de 100% (m_i).

$$R_m = (m_r / m_i) \cdot 100$$

Equação 1 – Equação utilizada para obtenção do rendimento mássico obtido nas misturas 11 a 16

4.4.3 Espumas de poliuretano

As espumas foram preparadas para as análises fazendo-se a: lavagem com água destilada e secagem em estufa com corrente de ar a 100°C por 5 horas.

A densidade aparente (ASTM D3574-02) das espumas produzidas foi obtida cortando, com o auxílio de estiletes e medindo com um paquímetro, amostras nas dimensões de 4 cm x 4 cm x 1 cm sendo, posteriormente, medidas as massas de cada uma das amostras em uma balança analítica Shimadzu AUT

220. A densidade é dada como massa total em quilograma (kg) da amostra de espuma por unidade de volume (m^3). As medidas foram realizadas em triplicata.

O teste de absorção em água foi realizado em triplicata seguindo a norma ASTM D570, em que as amostras de dimensões de cubos de 1 cm x 1 cm x 1 cm foram pesadas e imersas em água destilada à temperatura ambiente e novamente pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g, por tempos de 24, 72, 96 e 120 horas. Com o excesso de água removido manualmente e com auxílio de uma peneira, pesagens em triplicata foram feitas para algumas formulações a fim de verificar a quantidade de água residual na espuma.

A análise térmica foi realizada por CED, adicionando 10 mg de cada amostra em cadinhos de alumínio. Foram utilizados fluxo de nitrogênio de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, faixa de temperatura de -100°C a 150°C e taxas de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo feitas duas varreduras para cada amostra.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificar o formato e a característica dos poros da estrutura celular. Para tal análise, amostras das espumas foram colocadas sobre um suporte metálico, fixadas com esmalte de prata e, em seguida, carregadas ao microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Este equipamento permite a visualização com aumentos da ordem 50, 100 e 200 vezes, sob uma pressão de 30 Pa e feixe de elétrons de potência 25 kV. Com não houve metalização, a análise elementar também foi obtida utilizando uma área de aproximadamente 2 mm^2 , resultante da magnificação de 200 vezes, com a finalidade de verificar alguma alteração significativa de composição entre as amostras.

A espectroscopia na região do infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance - IVTF-RTA) das espumas foi obtido em um espectrômetro Vertex 70 (Bruker), empregando uma faixa espectral de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, com 16 varreduras por minuto e resolução de 4 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, discute-se a caracterização e o tratamento dado ao EPS. A preparação das misturas e a caracterização de seus produtos são apresentados e discutidos a seguir, sendo seriados em: misturas do PBH com estireno, misturas do PBH com dispersões de EPS e misturas do PBH com EPS. Por fim, será apresentado a produção e a caracterização das EPU's.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ESTIRENO, DOS MATERIAIS DE EPS E DAS DISPERSÕES

Com a caracterização dos materiais reciclados grão (EPS-G) e *pellet* (EPS-P) e foi possível avaliar se houve modificação química no poliestireno pelo processo de transformação, quando comparados os dados obtidos com as propriedades do isopor (EPS-I).

Nos termogramas exotérmicos de temperatura Vs. DSC (mW/mg) obtidos por CED, as temperaturas de transição vítrea dos materiais de EPS foram observadas, como mostrado na Figura 37.

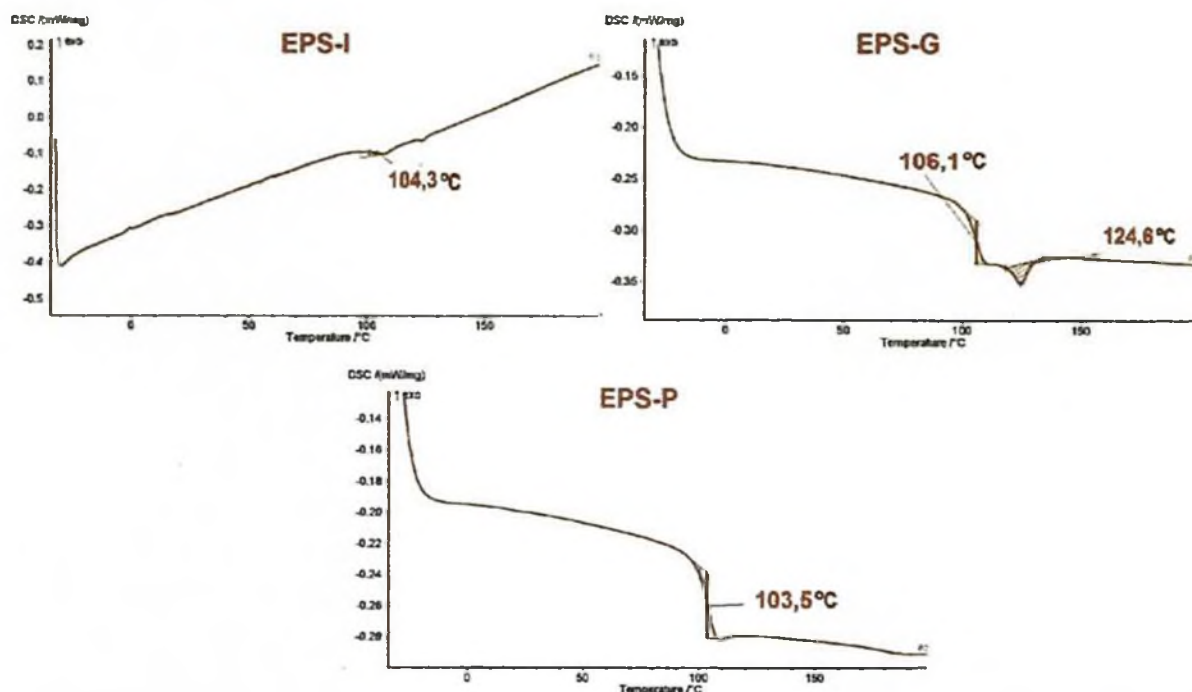


Figura 37 - Termogramas obtidos por CED dos materiais de poliestireno: EPS-I (isopor®), EPS-G (grão) e EPS-P (*pellet*). (Taxa de aquecimento: 10°C.min⁻¹. Corrida: -5°C a 150°C).

Comparando estes resultados com aqueles presentes na literatura ⁴⁸, é possível observar que os valores das transições: EPS-I = 104,3°C, EPS-G = 106,1°C

e EPS-P = 103,5°C estão próximos dos valores da transição vítrea do poliestireno, que é aproximadamente 100°C. No caso do EPS-I, a detecção de sua T_g é dificultada devido à pequena massa possível de ser inserida no cadinho, sendo necessário regular a escala do eixo mW/mg do termograma para observar sua T_g .

No termograma do EPS-G, além da T_g característica do poliestireno, existe mais um evento térmico em aproximadamente 124,6°C, seguido de uma inflexão, indicando que o processo de extrusão pode ter alterado a morfologia do poliestireno do isopor. Esta alteração também pode acontecer durante a própria análise, porém, a segunda corrida de aquecimento manteve o mesmo perfil da primeira. Esse segundo evento pode ser uma temperatura de fusão (T_f) do EPS-G provocada pelo empacotamento de algumas cadeias de poliestireno durante a extrusão, porém, após a transformação em *pellets*, as características térmicas do poliestireno são retomadas.

Os espectros no infravermelho para as amostras de EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (*pellet*) são comparados na Figura 38, na qual é possível identificar as absorções características do poliestireno observadas na literatura, ou seja, as absorções entre 3050 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações C-H dos anéis aromáticos e dos carbonos alifáticos, respectivamente; as bandas características da vibração do esqueleto aromático entre 1940 cm^{-1} a 1801 cm^{-1} ; o estiramento da ligação C=C do anel entre 1601 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} ; e a deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel que ocorrem na região de 700 cm^{-1} .

14 42 56

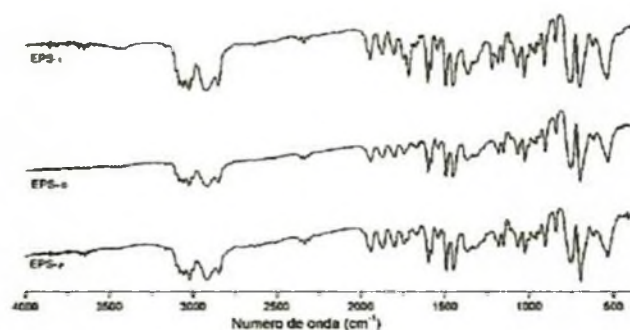


Figura 38 – Comparação entre os espectros na região do infravermelho do EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (*pellet*). (Filme. Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

Os espectros na RMN de ^1H das amostras, mostrados na Figura 39,

indicaram os mesmos sinais do poliestireno observados na literatura.

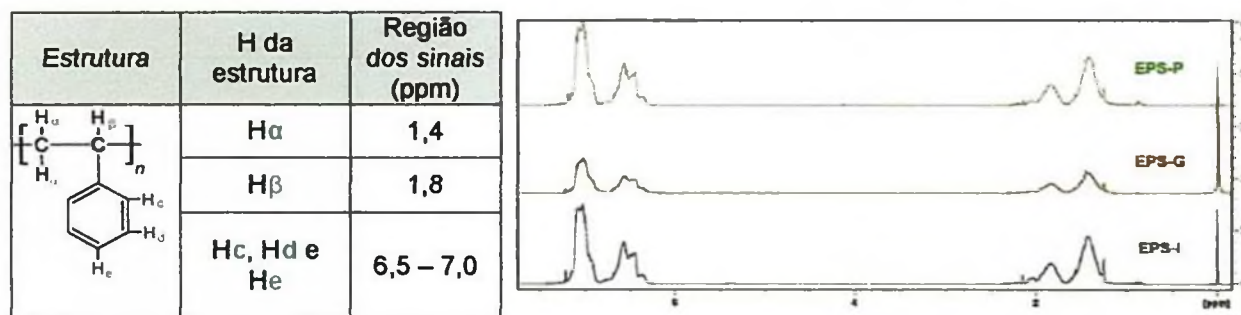


Figura 39 – Comparação entre os espectros na RMN de ^1H : EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (*pellet*) (CDCl_3/TMS , 25°C e 400MHz).

Os hidrogênios aromáticos na região entre 6,5 e 7,0 ppm, enquanto os hidrogênios da cadeia principal entre 1,4 e 1,8 ppm. 42 48 56

O mesmo foi observado para os sinais nos espectros de RMN de ^{13}C , mostrados na Figura 40. Os carbonos do anel aromático com deslocamentos maiores que 125 ppm, enquanto os carbonos da cadeia principal com deslocamentos entre 39,7 e 43,1 ppm, conforme a literatura.

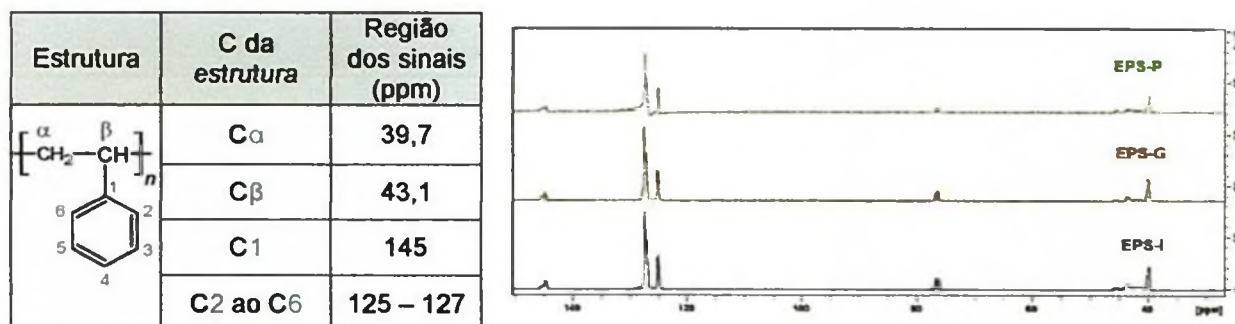


Figura 40 - Comparação entre os espectros na RMN de ^{13}C do EPS-I (isopor), EPS-G (grão) e EPS-P (*pellet*). (CDCl_3/TMS , 25°C e 400MHz).

Os espectros e termogramas obtidos indicam que o processo de reciclagem do isopor pós consumo não está alterando a estrutura química do poliestireno. Porém, a propriedade térmica se altera quando o isopor passa a grão pelo processo de extrusão, sendo retomada as características térmicas originais do poliestireno quando o grão é transformado a *pellet*.

Antes de produzir as dispersões de EPS, o solvente estireno foi purificado. Três processos de purificação por coluna foram testados, utilizando diferentes sílicas ativadas para o recheio. Contudo, esses procedimentos produziram monômero de cor amarela, o que não é um resultado adequado para a purificação. Diante disto, o sistema de purificação adotado foi a destilação. A análise da

purificação aconteceu por FTIR utilizando a técnica de filme líquido, comparando os espectros do estireno obtido comercialmente e do estireno destilado, como mostrado na Figura 63 do Apêndice I. Os espectros mostraram na região de 3050 cm^{-1} os estiramentos das ligações C-H do anel aromático e as absorções do C-H do grupo vinila em 1000 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , que caracterizam o monômero, em acordo com a literatura, porém não mostraram bandas que permitiram avaliar o método de purificação adotado.¹⁰³

A concentração de 33 % m/m das dispersões dos materiais de EPS com os solventes disponíveis foi obtida a partir do teste de solubilidade. O teste foi realizado para determinar a quantidade mínima de solvente necessária para formar uma dispersão homogênea a olho nu. Os solventes que formaram dispersão com o poliestireno para todos os materiais foram: acetato de etila, cicloexano, estireno e tolueno. Mesmo após 24 horas, com agitação manual e em todos os solventes, o EPS-G (grão) deixou pequenos fragmentos insolúveis, sugerindo que este material deve ser constituído por agregações diferenciadas, que não solubilizam nas condições experimentadas. Este resultado pode estar relacionado com o segundo evento térmico, que foi observado no termograma obtido por CED. Um resumo das características comparativas entre esses materiais e suas dispersões foi organizado Quadro 1, que traz suas características relativas.

Quadro 1 – Características relativas dos materiais de EPS.

Materiais de EPS	Densidade aparente	Tempo para dispersar no solvente	Característica das dispersões
Isopor (EPS-I)	Baixa	Baixo	Não deixa fragmentos dispersos visíveis a olho nu após 24 h.
Grão (EPS-G)	Intermediária	Alto	Deixa fragmentos dispersos visíveis a olho nu após 24 h.
Pellet (EPS-P)	Alta	Intermediário	Não deixa fragmentos dispersos visíveis a olho nu após 24 h.

Tendo em vista a baixa densidade do EPS-I e as características térmicas do EPS-G e das suas dispersões, os testes seguiram utilizando o *pellet* (EPS-P). A segunda parte do teste de solubilidade foi executada utilizando misturas dos solventes que formaram dispersões homogêneas 1:2 m/m no Teste 1. Desta forma, foi possível observar que as misturas entre: estireno com tolueno, acetato de etila com tolueno e acetato de etila e estireno.

Todas as misturas formaram dispersões, porém foi observado, após 24 horas, que algumas delas que usavam os solventes acetado de etila e estireno continham precipitado, indicando prevalecer nestas as interações entre as cadeias poliméricas. Oito dispersões foram produzidas, identificadas com o símbolo do solvente ou com o símbolo da mistura de solventes e caracterizadas pela medida de viscosidade aparente (Apêndice II).

5.2 PROCESSOS DE MISTURA

Primeiramente, serão apresentados os resultados da caracterização do PBH e dos produtos de referência. As misturas com PBH são apresentadas na sequência, sendo seus resultados discutidos em blocos, de acordo com as variáveis utilizadas.

5.2.1 Caracterização do PBH

Através de um filme feito sobre a pastilha de KBr, o polibutadieno hidroxilado, foi caracterizado por FTIR na faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, fazendo-se 16 varreduras por minuto. As bandas podem ser observadas na Figura 41, que mostra: absorções de estiramentos da ligação O-H em 3360 cm^{-1} ; estiramento C-H em 2900 cm^{-1} ; bandas dos isômeros configuracionais da deformação angular C=CH-*trans* em 966 cm^{-1} e da deformação angular C=CH-*cis* em 725 cm^{-1} e a deformação angular C=CH-do grupo vinila em 910 cm^{-1} .

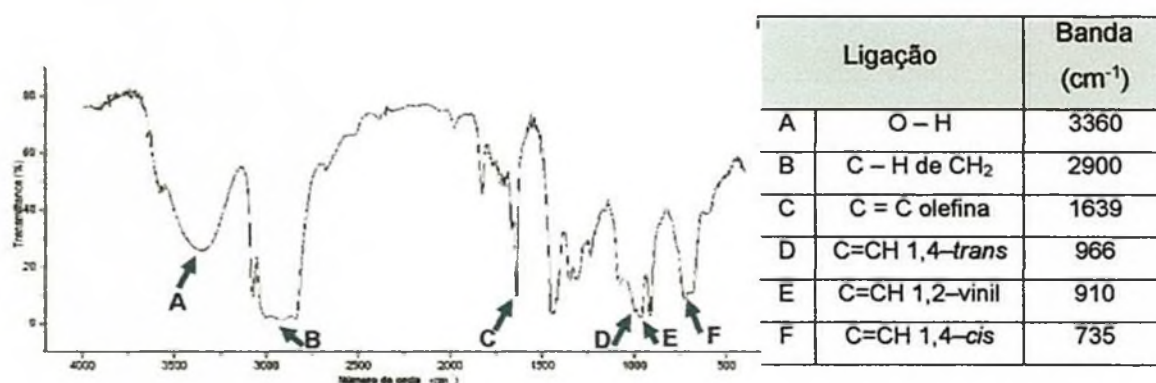


Figura 41 – Espectro do polibutadieno hidroxilado (PBH) utilizado neste trabalho. As bandas que o caracterizam estão indicadas com setas e letras de A a F, e seus respectivos números de onda mostrados ao lado do espectro.

A caracterização por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foi realizada, sendo seus espectros comparados com os dados da literatura.¹⁰⁴

No espectro de RMN de ^1H apresentado na Figura 42, em que os hidrogênios estão identificados com letras, as regiões dos sinais correspondentes aos hidrogênios olefinicos e alifáticos do PBH podem ser vistos separadamente. Nesse espectro, sinais dos hidrogênios alifáticos (H_A , H_C e H_D) aparecem na região entre 1,2 e 2,0 ppm, enquanto os hidrogênios olefinicos (H_B e H_F) aparecem na região entre 4,9 e 5,5 ppm. Também é possível observar entre os deslocamentos químicos 3,4 e 4,1 ppm os sinais de hidrogênios vicinais aos carbonos com hidroxila, identificados por H_G .

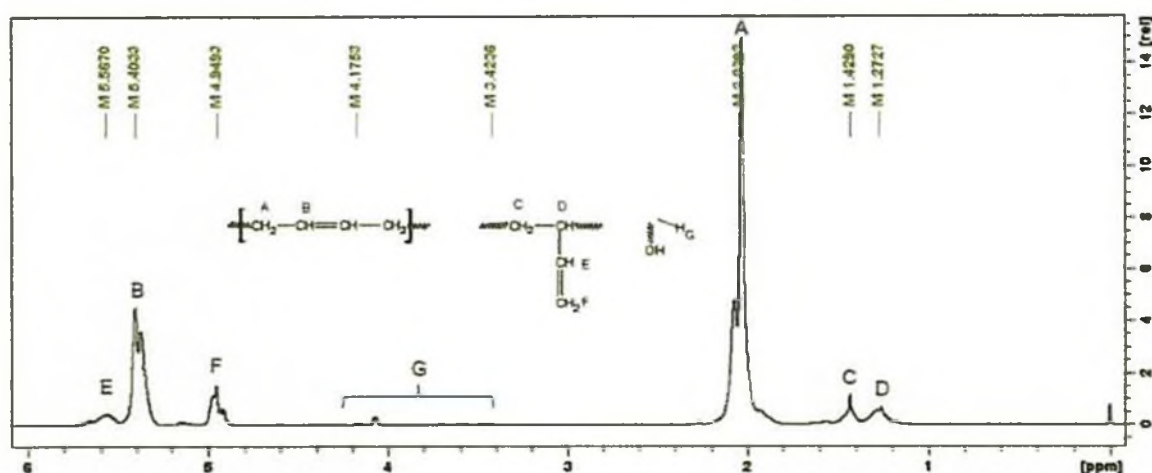


Figura 42 – Espectro na RMN de ^1H do PBH. (CDCl_3/TMS , 25°C e 400MHz)

O espectro de RMN de ^{13}C , mostrado na Figura 43 que identifica os carbonos com letras, registra os sinais dos carbonos metilênicos ligados aos carbonos olefinicos em 26,7 e 32,2 ppm, identificados na Figura pelas letras H e G, respectivamente. O carbono alílico do grupo vinila, em 43,0 ppm, é mostrado com a letra E. Os sinais correspondentes aos carbonos olefinicos, assinalados com as letras A, B, C e D, podem ser vistos acima de 113,6 ppm.

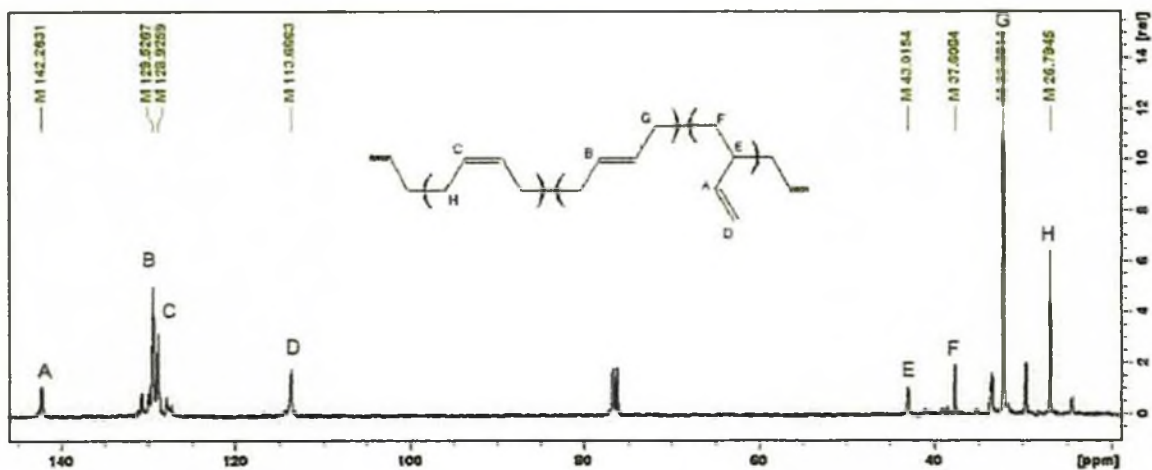


Figura 43 - Espectro na RMN de ^{13}C do PBH. (CDCl_3/TMS , 25°C e 400MHz)

A temperatura de transição vítrea do polibutadieno hidroxilado foi observada em -79°C , como pode ser visto na Figura 44.

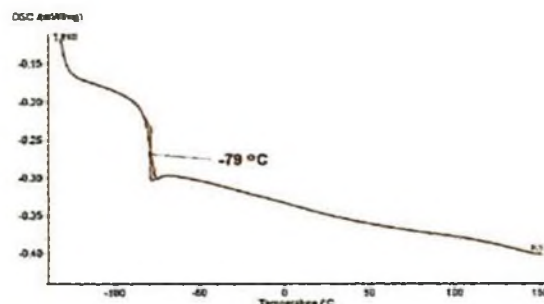


Figura 44 – Temperatura de transição vítrea do PBH. (Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Corrida: -150°C a 150°C).

Assim, com as características térmicas e espectroscópicas do PBH determinadas, a análise da sua modificação no processo de produção das misturas pode ser realizada.

5.2.2 Produção dos produtos de referência

O Bco-Poliestireno1 polimerizou no balão após 3,5h de mistura, momento em que a viscosidade do meio reacional aumentou rapidamente e a agitação parou. O Bco-Poliestireno2 foi obtido após quatro horas de reação, momento em que uma alíquota retirada do sistema reacional precipitou em metanol gelado. O Bco-Mistura3 foi preparado utilizando as mesmas condições das misturas de PBH com estireno (Mistura 1 a 5). Ambos produtos foram secos e se apresentaram como sólidos brancos, como mostrados na Figura 45.

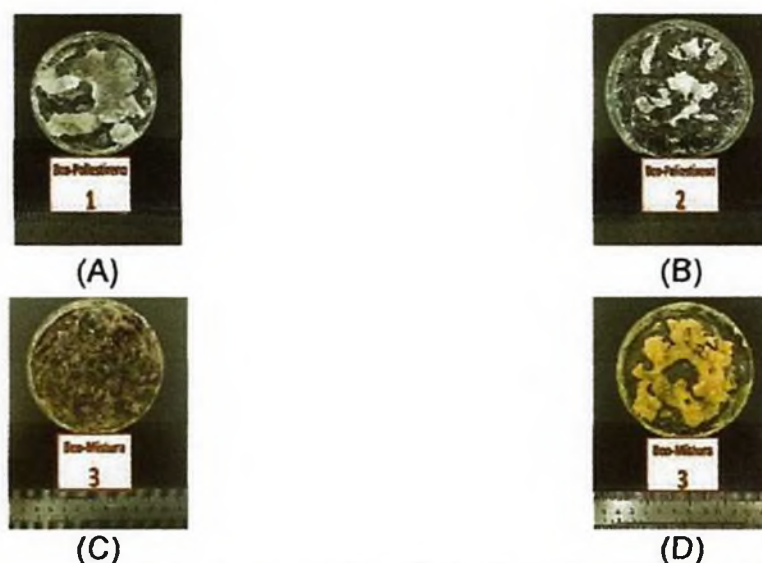


Figura 45 – Brancos de Poliestireno: (A) Bco-Poliestireno1 e (B) Bco-Poliestireno2. Bco-Mistura3: (C) sem filtração a vácuo e (D) após filtração a vácuo

Estes brancos foram analisados por FTIR e RMN de ^1H e de ^{13}C , sendo seus espectros mostrados nos Apêndices III e IV. Os espectros apresentaram os sinais e bandas típicas do poliestireno já citados neste trabalho, desta forma, as condições propostas para a preparação das misturas permitem a polimerização do poliestireno. A adição de hidroquinona conferiu cor à mistura, sendo necessário mais processos de filtração para a eliminar o resíduo dessa substância do produto.

41

O produto da referência Bco-Mistura12 foi produzido nas mesmas condições das misturas de PBH com EPS (Misturas 11 a 16), porém sem a adição de peróxido de benzoíla. Após quatro horas de reação, o produto foi retirado do balão e seco, apresentando-se em duas fases, uma de PBH e a outra de poliestireno, como pode ser observado na Figura 46. Isso indica que não ocorreu compatibilização entre o PBH e o poliestireno do *pellet* na ausência do iniciador.



Figura 46 – Bco-Mistura12: fase PBH e fase poliestireno.

5.2.3 Misturas de PBH com estireno

As misturas entre o PBH e o estireno foram preparadas utilizando-se de agitação magnética e solvente. A análise aconteceu de acordo com os blocos do Quadro 2, que traz as variáveis utilizadas durante a síntese e a aparência final dos produtos obtidos.

Quadro 2 – Variáveis utilizadas e aparência dos produtos das misturas de PBH com estireno.

Blocos	Variáveis	Misturas		Aparência final dos produtos			
		1	2				
1	Tempo de reação	2h	6h				
	Iniciador	AIBN	AIBN				

Continuação: Quadro 2 – Variáveis utilizadas e aparência dos produtos das misturas de PBH com estireno.

2	Variáveis	3	4	5	
	Solvente	Tol	Tol	AcOEt	
	Iniciador	PB	PB	PB	
	Hidroqui- -nona	Sim	Não	Não	

Bloco 1: Durante a secagem duas fases foram formadas com as características macroscópicas dos reagentes. Após separadas, a inferior foi lavada com tolueno e seca em estufa, resultando em um sólido quebradiço com as características macroscópicas do poliestireno, enquanto a fase superior constituiu-se num líquido viscoso como o PBH.

A fase superior foi analisada por FTIR, sendo possível observar as bandas características do PBH e a inexistência de bandas características do PS. Desta forma, nas condições reacionais propostas, não houve compatibilização entre os polímeros, pois as fases são constituídas praticamente pelos reagentes.

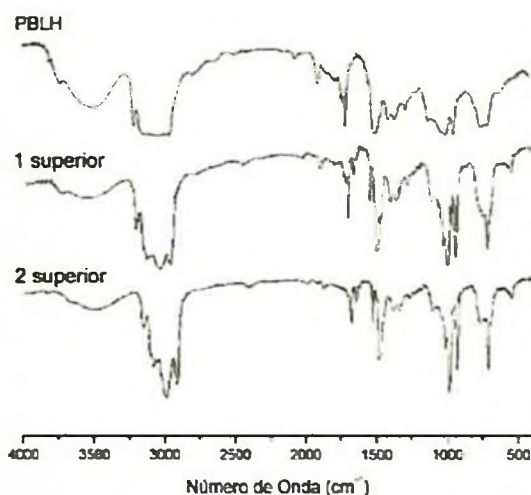


Figura 47 – Comparação entre os espectros de FTIR da fase superior das misturas 1 e 2. (Pastilhas de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

Bloco 2: Os espectros de FTIR dos produtos das misturas 3 e 5 foram comparados com o espectro do PBH, como mostrado na Figura 48.

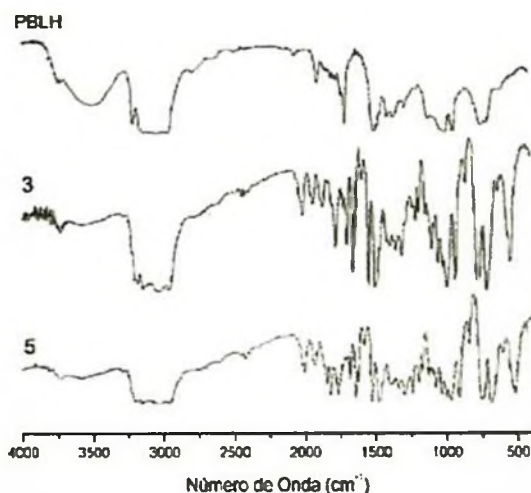


Figura 48 – Comparação entre os espectros de FTIR do PBH e das misturas 3 e 5. (Pastilha de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

É possível observar que, nos espectros dos produtos, além das bandas características do PBH, encontram-se bandas referentes ao poliestireno. Isso indica que cadeias dos polímeros estão presentes no produto, independentemente da utilização de acetato de etila ou tolueno como solvente e de hidroquinona para terminar a reação.

As bandas características da ligação O-H do PBH na região de 3400 cm^{-1} e a banda da absorção em 1639 cm^{-1} provocada pela ligação C=C de olefinas estão presentes nos espectros das misturas, que mostram também as absorções características do poliestireno entre 1940 cm^{-1} a 1801 cm^{-1} referentes às vibrações harmônicas do anel aromático, e a banda referente à deformação angular fora do plano das ligações Ar-H, que ocorrem próximo a 700 cm^{-1} .

Para identificar se houve copolimerização por graftização, os espectros de RMN de ^1H , de ^{13}C e DEPT-135 foram obtidos, sendo analisados como mostrados na Figura 49, que traz a comparação das misturas com o do PBH. É possível observar, em todos os espectros das misturas, os sinais característicos do PBH, como também os sinais característicos do PS que estão acima de 6,0 ppm. Isso indica que estão presentes nas amostras analisadas as cadeias de PBH e de poliestireno.

espectros de ^1H é dificultada pela população de sinais existentes.

Os espectros na Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C das misturas foram obtidos e comparados com o espectro de ^{13}C do PBH, na Figura 51.

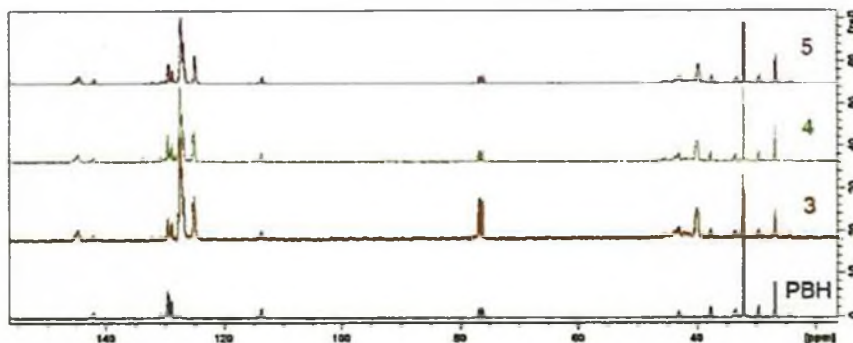


Figura 51 - Comparação entre os espectros na RMN de ^{13}C do PBH e das misturas 3, 4 e 5. (CDCl_3/TMS , 25°C e 400 MHz)

Os sinais característicos dos ^{13}C do PBH e do PS estão presentes em todas as misturas, sendo possível observar o sinal do $=\text{CH}$ vinil do PBH em aproximadamente 142 ppm e do carbono benzílico do PS em aproximadamente 144 ppm. Os sinais característicos dos carbonos olefínicos do PBH em 128 ppm ($\text{C}=\text{C}$ *cis*) e 130 ppm ($\text{C}=\text{C}$ *trans*) estão presentes nas misturas, mostrando que as duplas ligações permanecem na cadeia do polioliol.

A graftização deve alterar o ambiente químico dos carbonos que sofrem a enxertia. Como mostrado na Figura 52, que simula o antes e o depois da reação, o carbono destacado é o ponto na cadeia de PBH onde a reação acontece. Em (A), os sinais 27,7 ppm e 32,2 ppm, característicos das configurações *cis* e *trans* do PBH, se alteram para 43,0 ppm após a reação. Essa detecção é dificultada porque o desvio químico do carbono alílico do grupamento vinila em (B) aparece na mesma região, ocasionando uma sobreposição de sinais. Este carbono torna-se quaternário após a reação, tendo uma extensa área do espectro em que o sinal pode aparecer, entre 20,0 e 60,0 ppm.

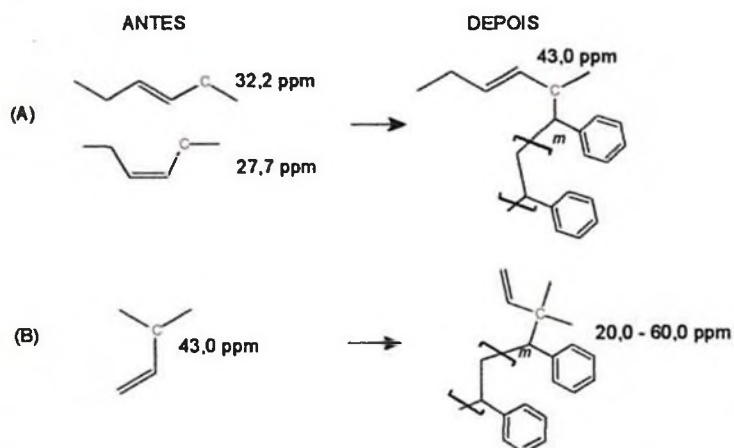


Figura 52 – Alteração dos sinais do PBH na RMN de ^{13}C , com o antes e depois da copolimerização.

Os carbonos alílicos das configurações *cis* e *trans* do PBH (A) tornam-se terciários após a exertia. Essa transformação do carbono pode ser detectada através da técnica DEPT-135, que mostra os carbonos metilênicos separadamente, com a fase do sinal voltada para baixo no espectro. Como pode ser visto na Figura 53, os sinais dos carbonos metilênicos do PBH em 27,2 ppm e 32,2 ppm também estão presentes no espectro da Mistura 3. Tendo em vista que nem todos os carbonos metilênicos são enxertados, com esta técnica de RMN também não foi possível constatar a presença de cadeias de copolímeros PBH-*g*-PS nas amostras analisadas.

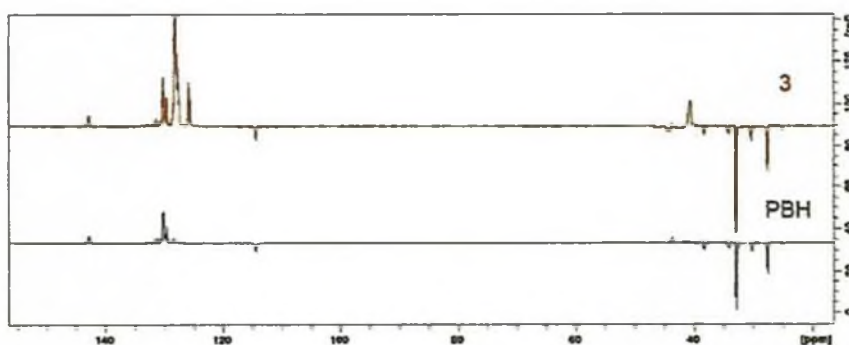


Figura 53 – Comparação entre os espectros na RMN de ^{13}C do PBH e da mistura 3, com aplicação da Distorção por Transferência de Polarização 135. (CDCl_3/TMS , 25°C e 400 MHz)

De acordo com os dados dos espectros de FTIR e RMN, a mistura apresenta as cadeias carbônicas do PBH e do poliestireno misturadas, porém, não é possível afirmar se houve copolimerização entre eles. A análise dos polímeros por Ressonância Magnética Nuclear foi dificultada pela sobreposição de sinais, ocasionada quando muitos núcleos da cadeia relaxam ao mesmo tempo durante a

ação do campo magnético emitido pelo equipamento analítico.

Para avaliar a extensão dessa compatibilidade, o termograma de CED da mistura 3 foi obtido e pode ser observado na Figura 54. O termograma identifica um material com dois eventos térmicos, $-77,5^{\circ}\text{C}$ e $79,0^{\circ}\text{C}$, localizados entre a T_g do PBH (-79°C) e do EPS-P ($103,5^{\circ}\text{C}$). Desta forma, é possível dizer que no produto existem cadeias de poliestireno e PBH agindo de forma independente durante o aumento da temperatura.

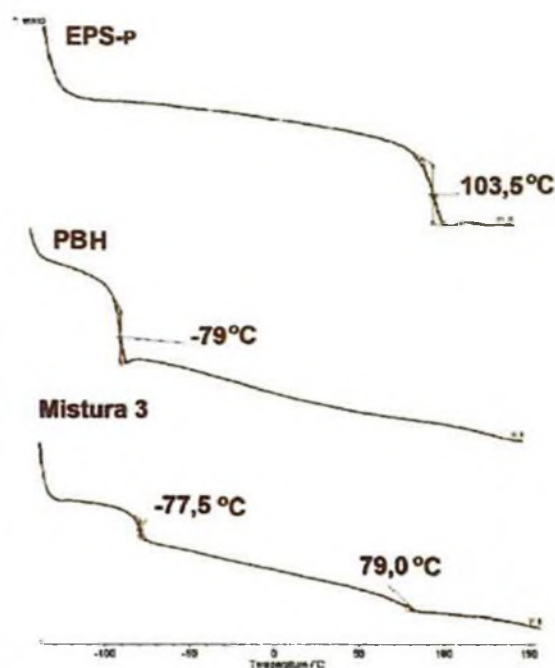


Figura 54 – Comparação do termograma obtido por CED da Mistura 3 com os termogramas do PBH e do EPS-P. (Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Corrida: -150°C a 150°C).

O segundo evento térmico ocorreu em uma temperatura com diferença aproximada de $24,5^{\circ}\text{C}$ abaixo da T_g do poliestireno, indicando que há um deslocamento das cadeias desse polímero que permitiu mudanças conformacionais que demandam menor energia.

5.2.4 Misturas do PBH com dispersões de EPS

As misturas empregando as dispersões de EPS-P formaram produtos que podem ser observadas no Quadro 3. Os produtos foram analisados em dois blocos. O bloco 1, em que o peróxido de benzoíla foi solubilizado, e o bloco 2, no qual o peróxido de benzoíla foi adicionado diretamente ao PBH.

Quadro 3 – Variáveis utilizadas e aparência dos produtos das misturas em que se empregou as soluções de EPS-P.

Blocos	Variáveis	Misturas			Aparência final dos produtos
		6	7	8	
1	Solvente da solubilização do PB	Tolueno	Tolueno	AcOEt	
	Solvente da dispersão	Tolueno	Estireno	AcOEt	
2	Variável	9	10		
	Massa de dispersão de EPS-P	15g	10g		

Nos dois blocos, o poliestireno saiu da fase do solvente durante a adição da dispersão. Inicialmente, agregando-se à barra de agitação e, aos poucos, se dispersando no meio reacional. Durante a secagem, houve separação de fases.

Bloco 1: Os processos permaneceram em agitação pelo tempo programado. Após a etapa de purificação, todos os produtos formaram duas fases, sendo que estas adquiriram as características macroscópicas dos reagentes. Desta forma, a compatibilização das resinas não ocorreu nas condições propostas.

Bloco 2: Devido ao aumento da viscosidade do meio, não foi possível atingir o tempo programado de reação. O produto retirado do balão apresentou duas fases: uma mais viscosa de cor branca e outra sólida, como o poliestireno. As massas da fase de poliestireno foram medidas, registrando-se: 2,8 g na Mistura 9 e 2,0 g para a mistura 10. Os valores são menores do que o valor da massa adicionada de poliestireno, indicando que uma parte do poliestireno adicionado pode ter se

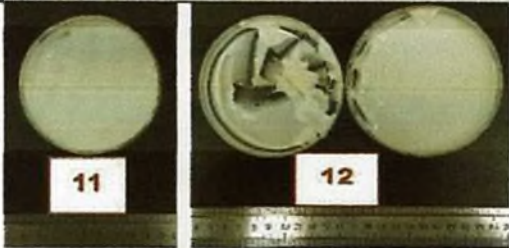
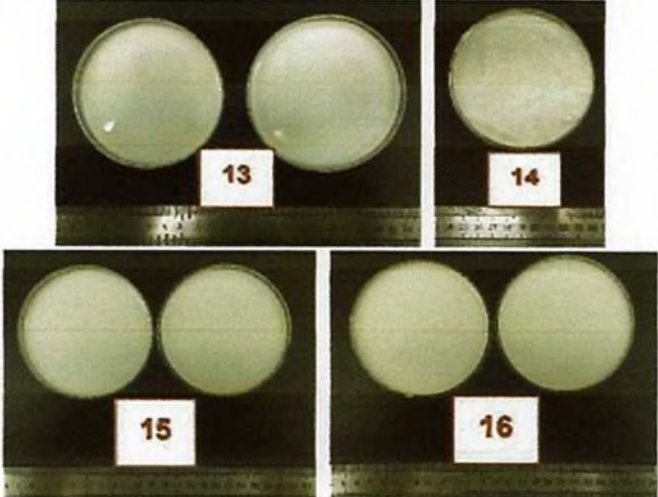
misturado ao PBH.

As fases formadas nos produtos indicam baixo ou nenhum rendimento da mistura entre os polímeros. Dessa forma, as demais dispersões de poliestireno não foram testadas, pois o poliestireno dos *pellets* solubilizados em acetato de etila, estireno e tolueno não se misturaram com o PBH.

5.2.5 Misturas de PBH com EPS *pellets*

As misturas entre o PBH e o EPS-P foram feitas com agitação mecânica, variando as massas de *pellet* e estireno utilizadas. Como mostrado no Quadro 4, que também traz a aparência dos materiais obtidos, as análises ocorreram em um bloco.

Quadro 4 – Variáveis utilizadas e aparência dos produtos das misturas em que se empregou EPS-P.

Bloco	Variáveis	Misturas						Aparência final dos produtos	
		11	12	13	14	15	16		
1	Massa de estireno (g)	60	60	60	48	48	48		
	Massa de EPS-P (g)	0	8	20	0	8	20		

Os produtos foram retirados do balão e, depois de secos, se apresentaram como uma massa polimérica de alta viscosidade e monofásica, macroscopicamente diferente dos reagentes. O rendimento mássico das misturas foi obtido e podem ser vistos na Tabela 3, onde os maiores valores correspondem aos processos em que se empregou a menor massa de estireno.

Tabela 3 - Rendimento mássico dos produtos das misturas em que se empregou EPS-P.

Mistura	Variáveis		Rendimento (%)
	EPS-P (g)	Estireno (g)	
11	0	60	69
12	8	60	62
13	20	60	67
14	0	48	74
15	8	48	70
16	20	48	75

Para verificar a extensão da compatibilização entre os polímeros, os termogramas de CED das misturas 13 e 16 foram obtidos e comparados com o PBH e o EPS-P. Nas misturas, são observadas duas transições térmicas durante o aquecimento, sendo que a primeira ocorre em uma temperatura acima da T_g do PBH, enquanto a segunda é observada abaixo da T_g do EPS-P. Este resultado indica que ambas constituem uma mistura parcialmente miscível entre os dois polímeros.

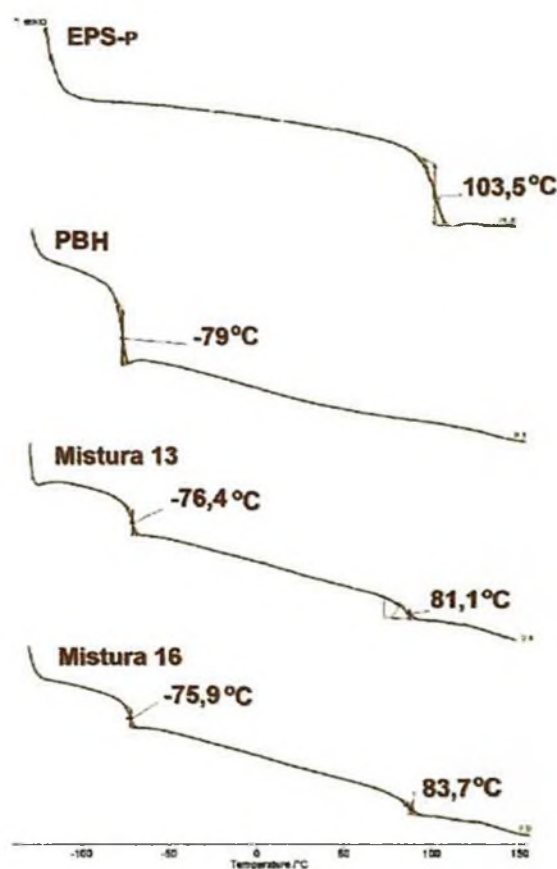


Figura 55 – Comparação entre os termogramas obtidos por CED das misturas 13 e 16 com o PBH e o EPS-P. (Taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹. Corrida: -150 °C a 150 °C).

A adição de poliestireno não alterou significativamente a temperatura de transição vítrea do PBH. A maior diferença ocorreu entre a segunda transição térmica das misturas com a do EPS-P, sendo cerca de 20°C.

Comparando o aspecto macroscópico do produto com o Bco-Mistura12, feito sem peróxido de benzoíla, é possível concluir que o iniciador tem participação na compatibilização entre as cadeias dos polímeros, visto que sem iniciador houve separação de fases. Se a presença de radicais livres propicia a formação do copolímero de PBH-*g*-PS, as forças de interação entre as cadeias do poliestireno e do polibutadieno hidroxilado formam um produto sem separação de fases. Desta forma, o sistema reacional com iniciador produziu uma composição polimérica entre o PBH e o poliestireno do *pellet*, que se apresentou como uma blenda parcialmente miscível, segundo os termogramas obtidos por CED.

5.3 PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS

A partir de estudos anteriores sobre espumas de poliuretano, foram necessários seis testes utilizando PBH puro para se chegar à formulação básica usada neste trabalho. De acordo com o esquema apresentado na Figura 56, pode-se compreender o que foi avaliado em cada teste. Após o tempo de cura, o material uretânico produzido nos testes era retirado do recipiente de preparo e a avaliação da formação da espuma era realizada.

A proporção 1:2 m/m entre o isocianato (3 gramas) e o poliol (6 gramas), respectivamente, foi mantida em todos os testes, sendo que, a partir do segundo teste, esta proporção passou a ser 1:2 m/m entre isocianato e poliol (4 gramas) + glicerina (2 gramas). No esquema da Figura 56 atribuiu-se a expressão “material espumado” aos produtos dos testes que tiveram características de uma espuma, mesmo que apresentassem poros de tamanhos variados com distribuição irregular. A partir do quarto teste foi possível obter uma espuma flexível, como era o objetivo do trabalho, sendo esta definida como ‘melhor espuma’, ou seja, aquela que possui maior flexibilidade e regularidade na distribuição dos poros.

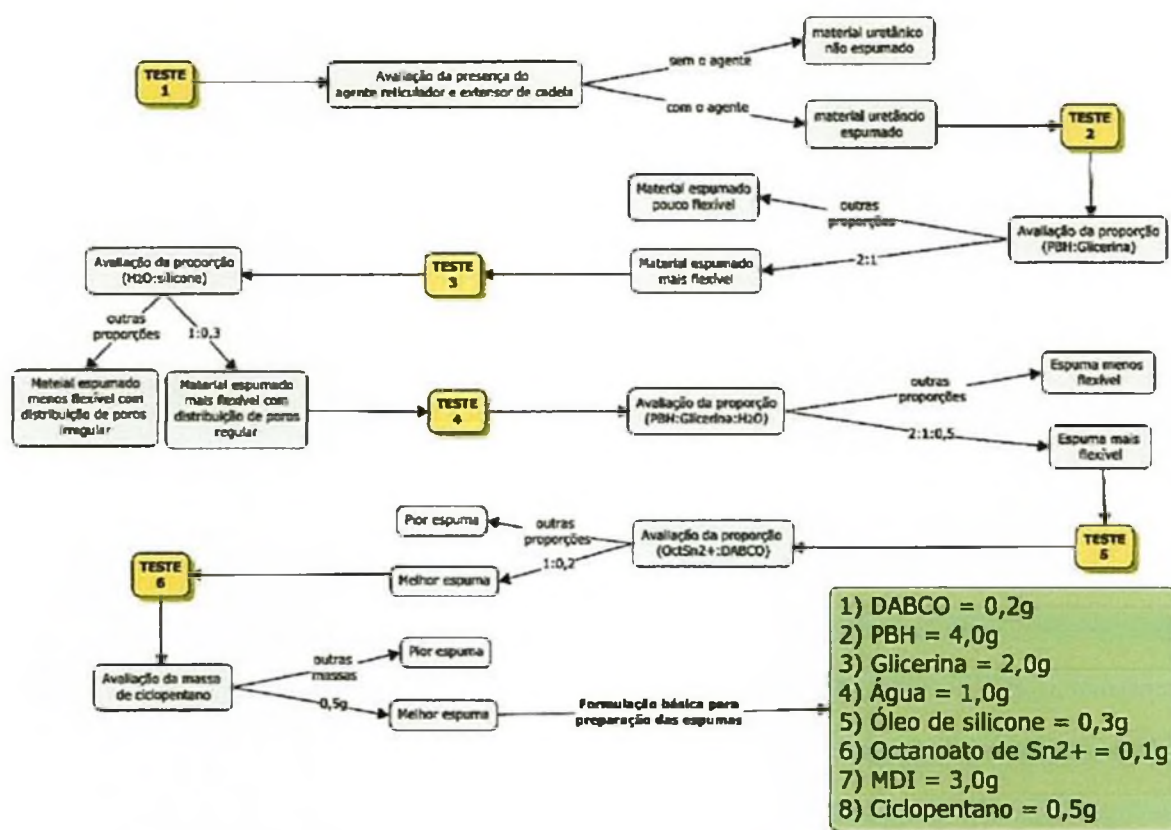


Figura 56 – Esquema de testes para obtenção da formulação básica utilizada na preparação das EPU. As proporções apresentadas no esquema são em m/m.

Com a formulação básica elaborada, foi possível obter a espuma (EPU – PBH) mostrada na Figura 57. A visão superior da espuma mostra a membrana anisotrópica característica da EPU, enquanto a visão interior mostra os poros formados durante a expansão.



Figura 57 - Espuma de poliuretano flexível preparada com a formulação básica sem a adição de poliestireno.

Para a preparação das EPU com poliestireno foram utilizadas as misturas 11 a 16. Estas misturas foram adicionadas ao PBH puro nas concentrações de 10% m/m e 20% m/m, e misturadas com o auxílio de agitação manual e chapa de aquecimento. As misturas adicionadas ao PBH puro foram utilizadas na formulação das espumas, sendo as EPU produzidas identificadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das espumas produzidas com as misturas 11 a 16.

EPUs	Mistura utilizada na preparação da EPU	Concentração da Mistura no PBH puro (%m/m)
EPU-1	11	20
EPU-2	12	10
EPU-3		20
EPU-4	13	10
EPU-5		20
EPU-6	14	20
EPU-7	15	10
EPU-8		20
EPU-9	16	10
EPU-10		20

Na Figura 58 é possível observar o aspecto de cada espuma produzida, com a membrana uretânica característica na parte superior da espuma, mostrada em cima, e a estrutura porosa da parte interior, mostrada em baixo.

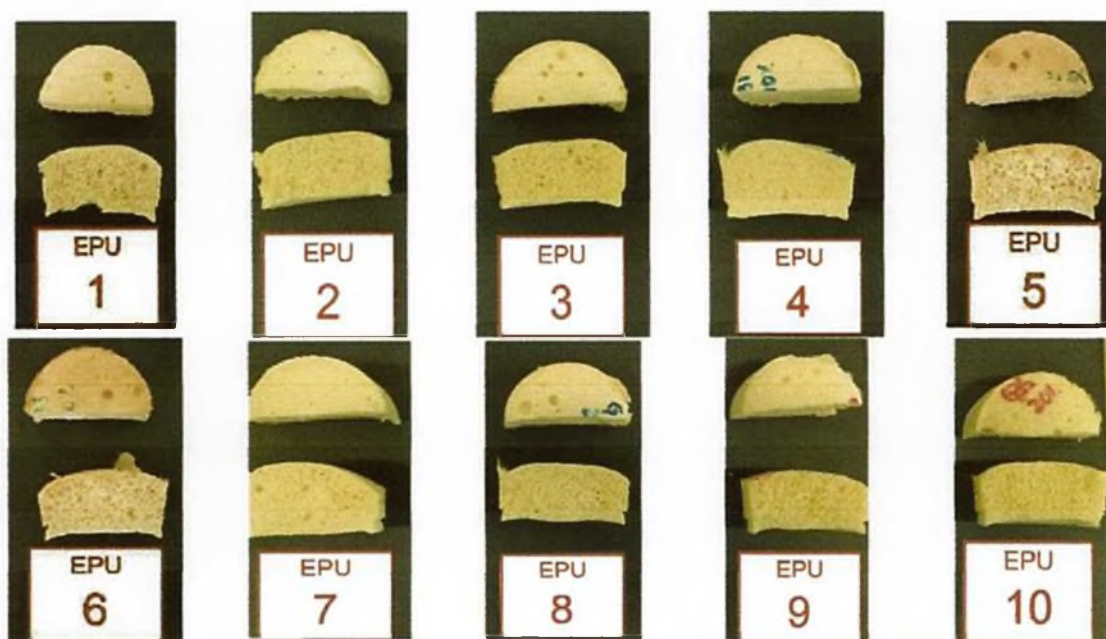


Figura 58 – Aspecto das partes superior (em cima) e interior (em baixo) das espumas.

Após 24 horas da preparação, macroscopicamente, as espumas mostraram aspecto de material homogêneo e curado, com poros maiores e com maior rigidez que a espuma EPU – PBH. A análise a olho nu permite verificar o maior número de bolhas por área na espuma EPU – PBH, quando comparada com as espumas com poliestireno na formulação.

5.4 ANÁLISES DAS ESPUMAS

Antes das análises, as espumas foram lavadas individualmente em um béquer de 1,0 L com água destilada para retirar o silicone residual e, posteriormente, secas a 100°C durante 5 h em estufa com corrente de ar.

5.4.1 Análise de FTIR

Espera-se que todo o isocianato seja consumido no sistema reacional devido aos vários processos em que participa. Isso foi confirmado através da comparação entre os espectros do MDI polimérico, obtido espalhando o polímero sobre uma pastilha de KBr, com o da espuma de PBH puro, que necessitou do acessório de refletância total atenuada. Como pode ser visualizado na Figura 59, a banda característica do isocianato em 2270 cm^{-1} desaparece no espectro da EPU, corroborando com a hipótese do seu consumo.

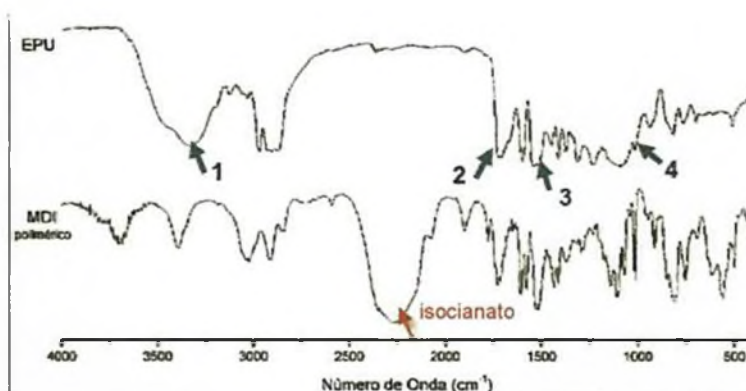


Figura 59 – Comparação entre os espectros de FTIR do MDI polimérico utilizado com a EPU – PBH. (Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

Também é possível observar no espectro da EPU as bandas típicas do grupo carbamato observadas na literatura, indicadas com as setas e resumidas na Tabela 5. 105 106

Tabela 5 - Absorções características do grupamento uretânico.

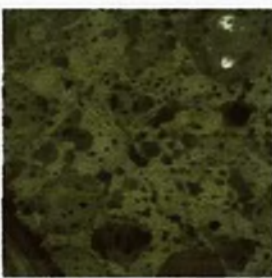
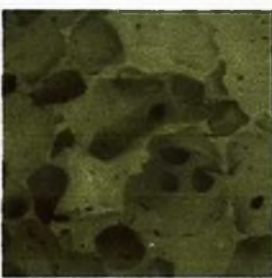
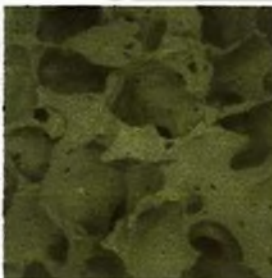
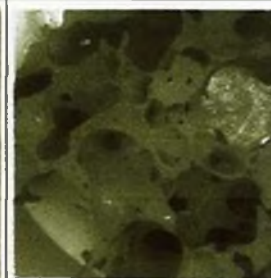
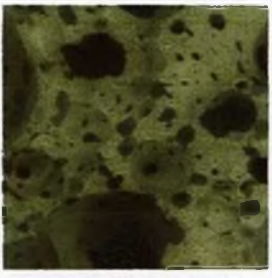
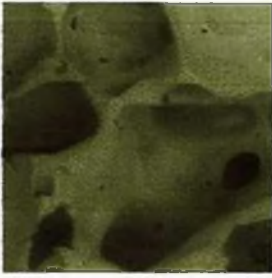
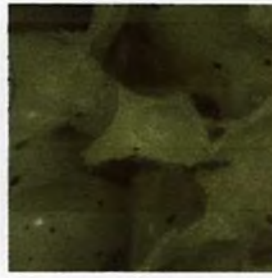
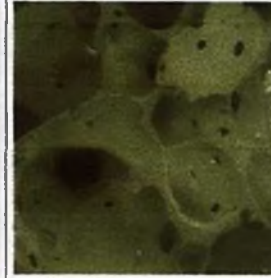
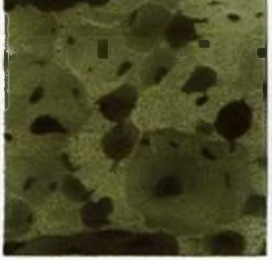

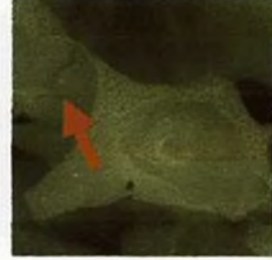
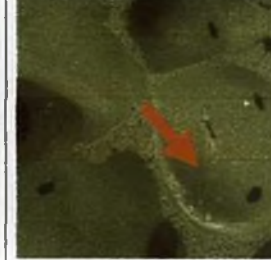
Número	Absorção (cm^{-1})	Ligação química responsável
1	3339	Estiramento simétrico da ligação N–H
2	1728	Estiramento do grupo carbonila C=O
3	1539	Estiramento da ligação C–N
4	1097	Estiramento da ligação C–O

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para se ter uma visão ampliada do interior da estrutura celular, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura, que permitiu observar de forma tridimensional os poros e as membranas celulares da espuma com somente PBH (EPU – PBH) e das espumas com poliestireno (EPU – 1, EPU – 5 e EPU – 10).

Para todas as amostras foram observadas células abertas, não uniformes e com tamanhos variados. Contudo, estes resultados estão em acordo com as *características esperadas para materiais celulares de PU*. A estrutura celular das espumas com poliestireno é diferente da espuma sem este polímero. Na Tabela 6 é possível comparar, com aumentos de 50, 100 e 200 vezes, os poros da espuma EPU – PBH com os poros das espumas com poliestireno. Nesta tabela, os aumentos estão mostrados nas linhas e a imagem de cada espuma foram dispostas nas colunas.

Tabela 6 - Visualização das espumas EPU – PBH, EPU – 1, EPU – 5 e EPU – 10 com aumento de 50 vezes, 100 vezes e 200 vezes.

Aumento	EPU – PBH	EPU – 1	EPU – 5	EPU – 10
50 vezes				
100 vezes				
200 vezes				

A análise da imagem do interior da estrutura celular permitiu observar as conexões tridimensionais das células transversais e verificar que a presença de poliestireno alterou a morfologia da espuma. Enquanto a EPU – PBH apresentou bolhas menores, com membranas mais abertas, as demais, com poliestireno, apresentaram bolhas que indicam uma dinâmica de expansão diferenciada. Assim, pode-se dizer que a alteração do tamanho das células e da abertura das membranas celulares foi influenciada pela presença de cadeias de poliestireno na massa de poliuretano em expansão. Considerando que a estrutura plana dos anéis aromáticos do poliestireno e do MDI pode propiciar um aumento da densidade de empacotamento das cadeias, a mobilidade segmental pode ter sido alterada, influenciando a expansão da massa uretânica e formando bolhas de tamanhos e formas diferentes. A massa polimérica com grupos volumosos ou rígidos, como os anéis aromáticos, dificultam o escoamento e representam uma barreira para a permeação de moléculas do gás de expansão. Assim, observa-se maior número de bolhas por área na massa polimérica da espuma sem poliestireno (EPU – PBH).

É possível observar na imagem que contempla o aumento de 200 vezes, a presença de fissuras ou trincas nas membranas celulares das espumas EPU – 5 e EPU – 10, indicadas com setas na Tabela 10, sugerindo uma estrutura mais rígida na parede celular da espuma. Regiões com domínios mais claros nas imagens podem corresponder à uma concentração de cadeias de PS na matriz de PU, podendo ser mais suscetível à formação das trincas, e, de modo geral, todas as espumas com poliestireno na formulação apresentaram morfologias semelhantes.

5.4.3 Densidade aparente e teste de absorção de água

A densidade aparente, expressão utilizada quando o cálculo é feito usando o volume do material expandido, foi determinada em triplicata para as espumas EPU – PBH, EPU – 3 e EPU – 10. As espumas apresentaram densidades diferentes e consideradas altas para essa classe de materiais, com valores acima de 45 kg.m^{-3} .⁹³ As espumas com poliestireno apresentaram maior densidade (EPU – 3 = 250 kg.m^{-3} e EPU – 10 = 259 kg.m^{-3}) por, provavelmente, as células maiores e mais abertas possuírem membranas com maior massa específica aparente. A espuma EPU – PBH, com mais células por área de espuma, apresentou densidade de 206 Kg.m^{-3} .

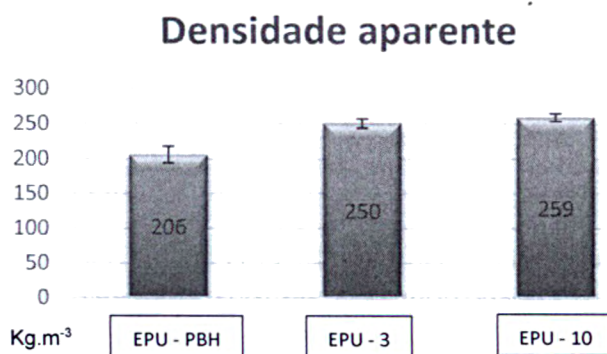


Figura 60 – Densidade aparente das espumas: EPU – PBH, EPU – 3 e EPU – 10. (ASTM D3574-02)

Teoricamente, a presença de poliestireno na estrutura espumada deve conferir caráter hidrofóbico ao material e para verificar sua hidrofobicidade, as determinações, feitas em triplicata, visaram comparar o efeito do aumento das massas das espumas com poliestireno, comparativamente com a EPU – PBH, após contato com água por um tempo de exposição, à temperatura ambiente.

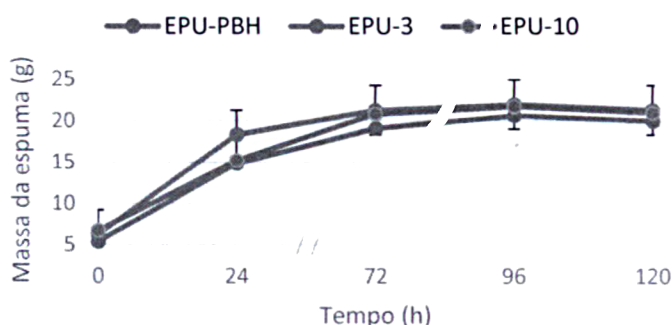


Figura 61 – Teste de absorção de água aplicado às espumas: EPU – PBH, EPU – 3 e EPU – 10. (ASTM D570)

De maneira geral, observou-se que a absorção de água foi semelhante em todas as espumas, como pode ser visto na Figura 61. Durante as primeiras 24 horas de exposição a espuma EPU – PBH absorveu mais água que as espumas com poliestireno. Porém, todas as espumas aumentaram cerca de quatro vezes sua massa após 120 horas de exposição. Desta forma, não é possível diferenciá-las quanto à absorção de água, pois os dados encontram-se dentro do erro experimental.

5.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (CED)

A análise térmica das espumas apresentou eventos térmicos em temperaturas diferentes, como pode ser visto na Figura 62.

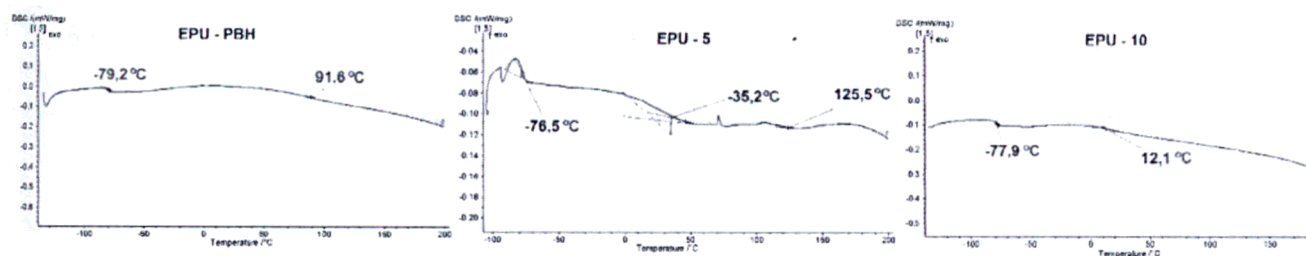


Figura 62 – Termogramas obtidos por CED da EPU – PBH, EPU – 5 e EPU – 10. (Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Corrida: $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A T_g do PBH é observada em todas as amostras, indicando que algumas cadeias do poliál podem não ter formado ligação cruzada no segmento flexível do poliuretano. As diferentes temperaturas sugerem disposições que as cadeias poliméricas estão dispostas de forma distinta nas espumas. O segundo evento térmico na espuma de EPU – PBH não foi observado nas demais com poliestireno, sugerindo a existência de uma interação molecular diferenciada nas EPUs com poliestireno.

6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quando se tem uma formulação adequada às condições de produção, o preparo de espumas de poliuretano passa a ser um processo relativamente simples. Foi possível preparar espumas de poliuretano utilizando na formulação uma composição entre polibutadieno hidroxilado e *pellets* de poliestireno expandido reciclado.

O processo tecnológico que se mostrou eficiente para a produção da composição entre o EPS reciclado e o PBH foi aquele em que o *pellet* é inserido, como recebido, no processo reacional formado por: PBH, estireno e peróxido de benzoíla. As composições obtidas se apresentaram como blends parcialmente miscíveis de poliestireno e PBH com alto rendimento mássico, resultando em uma massa polimérica de alta viscosidade com duas temperaturas de transição vítrea próximas a -76°C e 82°C . A formação do copolímero de enxerto PBH-g-PS não foi detectada pelos métodos analíticos utilizados. Entretanto, a interação entre os polímeros para formar a blenda só ocorreu na presença de peróxido de benzoíla, o que permite hipotetizar que a composição preparada pode conter cadeias graftizadas entre os polímeros.

A técnica utilizada para misturar os *pellets* ao PBH se mostrou adequada para formar a composição passível de ser inserida na formulação das espumas de poliuretano. Durante a produção das espumas, a composição dispôs certa massa de poliestireno que influenciou na dinâmica das reações que formaram o material uretânico. As características finais das espumas preparadas permitiram identificar que a presença do poliestireno altera a formação das células e, conseqüentemente, a morfologia da espuma, que apresentou bolhas maiores e em menor número por área, quando comparadas com a espuma sem poliestireno. A alteração é atribuída à influência dos grupamentos aromáticos da cadeia de poliestireno que dificultaram o escoamento do gás de expansão.

A determinação das propriedades das espumas mostrou diferentes temperaturas de transição vítrea para todas as EPU's analisadas. A densidade aparente da espuma sem poliestireno foi a menor em comparação com as que usaram a composição de *pellet* e PBH na formulação. Quanto à absorção de água, a espuma sem o poliestireno absorveu maior massa de água durante as primeiras 24 horas. Porém, após o tempo analisado, a absorção de água foi semelhante entre

as espumas, sendo a massa de solvente absorvida cerca de três vezes a massa da espuma seca.

Desta forma, este trabalho ofereceu um caminho alternativo aos encontrados em literatura para a utilização do isopor® reciclado na forma de *pellets*, através da formação de uma composição polimérica com o polibutadieno hidroxilado. Além disso, essa composição pode ser inserida no preparo de espumas uretânicas, que se mostraram com diferentes características das produzidas com PBH puro. Novos objetivos de pesquisa relacionados à identificação do copolímero PBH-*g*-PS na mistura e ao planejamento de novas formulações de EPU's que a contém, também podem ser propostos em trabalhos futuros.

7 Referências bibliográficas

- (1) Hage, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **1998**, 6–9.
- (2) AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*, 1ª ed.; Editora Manole. Barueri - SP, **2007**.
- (3) Juan, P.; Roa, B.; Mano, V.; Faustino, P. B.; Felix, E. B.; Elisa, M.; Ribeiro, S.; Filho, J. D. S. Síntese e caracterização do copolímero poli (3-Hidroxiobutirato-Co-ε-Caprolactona) a partir de poli (3-Hidroxiobutirato) e poli (ε-Caprolactona). *Polímeros*. **2010**, 221–226.
- (4) Leite, A. L.; Kloss, J.; Trindade, E. M.; Barbosa, R. V.; Cestari, A. R.; Fragoso, E.; Zawadzki, S. F. Use of recycled polystyrene with polyurethane in polymer network compositions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 104 (4), 2714–2719.
- (5) Bibikov, S.; Prokofev, M. Composite materials for some radiophysics applications. In *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*; **2011**.
- (6) Soares, M. S. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese do biodiesel. Dissertação de Mestrado. USP, **2012**.
- (7) Shoaib, S.; Shahzad Maqsood, K.; Nafisa, G.; Waqas, A.; Muhammad, S.; Tahir, J.; Suleman, S.; Khan, S. M.; Gull, N.; Aleem, W.; Shafiq, M.; Jamil, T. A comprehensive short review on polyurethane foam. *Int. J. Innov. Appl. Stud.* **2014**, 12 (1), 165–169.
- (8) Luppi Peisino, A. Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural. Tese de Doutorado. UFRJ. **2009**.
- (9) Isolani, D. Filtração de águas de abastecimento com esponjas de poliuretano. Dissertação de Mestrado. UFSC. **2000**.
- (10) Ignatyev, I. A.; Thielemans, W.; Vander Beke, B. Recycling of polymers: a review. *ChemSusChem* **2014**, 7 (6), 1579–1593.
- (11) Yang, Y. S.; Lee, L. J. Polymerization of polyurethane-polyester Interpenetrating. *Macromolecules*. **1987**.
- (12) Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. *Polymer (Guildf)*. **2004**, 44 (1), 208.
- (13) Nobelprize.org. "The Nobel prize in chemistry 1953"
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/
(accessado em : 12-01-2017).
- (14) CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber: **2013**.

- (15) Grassi, V. G.; Forte, M. M. C.; Dal Pizzol, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2001**, 158–168.
- (16) Coutinho, F. M. B.; Oliveira, C. M. F. *Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética*; Interciência. Rio de Janeiro: **2006**.
- (17) Thomson, T. *Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications*. **2005**.
- (18) Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L. A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28 (8), 1223–1270.
- (19) Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. *Structure determination of organic compounds*; **2010**.
- (20) Junior, M. J.; Varanda, L. C. Química e sociedade: o mundo dos colóides. **1999**.
- (21) Sassonia, R. C. Estudo da termodinâmica de partição de polímeros hidrossolúveis em sistemas líquidos bifásicos aquosos/orgânicos. Tese de Doutorado. UNICAMP. **2004**.
- (22) Souza, P. P. de; Silva, G. G.; Amaral, L. O. F. O cotidiano é amorfo: transição vítrea, uma abordagem para o ensino médio. *Química Nova na Escola*. **2004**.
- (23) Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A.; *Reologia de polímeros fundidos*. EdUFSCar; **2005**.
- (24) Catarina, T.; Dinis, S. Desenvolvimento de esponjas de proteção. Tese de Doutorado. Instituto Politécnico de Bragança, **2013**.
- (25) Veronese, V. B. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. UFRGS. **2003**.
- (26) Quental, A. C.; De Carvalho, F. P.; Dos Santos Tada, E.; Felisberti, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*. **2010**. 438–446.
- (27) Simielli, E. R. Principais características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1993**. 45–49.
- (28) Liu, N. C.; Baker, W. E. Reactive polymers for blend compatibilization. *Adv. Polym. Technol.* **1992**, 11 (4), 249–262.
- (29) Mukerji, O.; Lloyd M. R.; Montgomery T. S. P. Polymer-polymer miscibility. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18 (8), 582–582.
- (30) Luna, C. B. B.; Silva, D. F. da; Basílio, S. K. T.; Araújo, E. M. Influência da sequência de misturas nas propriedades de blendas de PS/SBR compatibilizada com SBS. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* **2015**. 3–11.

- (31) Canevarolo, S. V. C.; Artliber. *Técnicas de caracterização de polímeros*. **2004**.
- (32) James E. Kennedy; Higginbotham, C. L.; Kennedy, J. E.; Higginbotham, C. L.; James E. Kennedy; Higginbotham, C. L. Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene based grafted copolymers for use in potential biomedical applications. In *Biomedical engineering: trends in materials science*. **2011**. p. 564.
- (33) Lin, C. T.; Liu, M. C. Studies on the graft polymerizations of styrene and methyl methacrylate to hydroxyl terminated polybutadiene. *J. Polym. Res.* **1995**, 2 (2), 127–132.
- (34) Yu, Z. S.; Li, Y.; Wang, Y. R. Polystyrene grafted onto high-cis-1,4 polybutadiene backbone via “living” radical polymerization with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy radical. *Express Polym. Lett.* **2011**, 5 (10), 911–922.
- (35) ATKINS, Peter; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5ª ed. Bookman, Porto Alegre - RS: **2012**.
- (36) Huang, S.-L.; Lai, J.-Y. Tensile property of modified hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64 (6), 1235–1245.
- (37) Carey, F. A. *Advanced organic chemistry*. 5ª ed. **2007**.
- (38) Bonilla-Cruz, J.; Saldívar-Guerra, E.; Torres-Lubián, J. R.; Guerrero-Santos, R.; López-Carpy, B.; Luna-Bárcenas, G. Controlled Grafting-from of Polystyrene on Polybutadiene: Mechanism and Spectroscopic Evidence of the Functionalization of Polybutadiene with 4-Oxo-TEMPO. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209 (21), 2268–2283.
- (39) Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F. *Química experimental de polímeros*. 1ª ed. Blücher; São Paulo: **2004**.
- (40) Hansen, A. P. Análise do efeito em termos de desempenho ambiental da substituição de eteno de origem fóssil por equivalente renovável na produção de poliestireno. Dissertação de Mestrado. USP. **2013**.
- (41) Fu, K.; Grassi, V.; Petzhold, C. Polimerização radicalar controlada ATRP-ARGET do estireno. In *X Congresso Brasileiro de Polímeros*; Foz do Iguaçu, **2009**.
- (42) Amianti, M. Uso e aplicação do poliestireno expandido (EPS) reciclado para impermeabilização por impregnação de superfícies de concreto pré-fabricado. Dissertação de Mestrado. UFOP. **2005**.
- (43) Montenegro, R. S. P.; Zaporski, J.; Oliveira, K. M. V. D.; Ribeiro, M. C. M. *Poliestireno*. **1997**.
- (44) ARAUJO, M. A. R. Avaliação do desempenho de artefato de poliestireno de alto impacto reciclado. Dissertação de Mestrado. UFRJ. **2006**.

- (45) Bain & Company. Potencial de diversificação da indústria química brasileira. Relatório 4: derivados de aromáticos. Rio de Janeiro - RJ. **2014**, p 47.
- (46) Grote, Z. V; Silveira, J. L. Análise energética e exergética de um processo de reciclagem de poliestireno expandido (Isopor). *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*. **2015**. 9–27.
- (47) Hattori, K. Recycling of expanded polystyrene using natural solvents. In *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques Acknowledgements*. **2015**.
- (48) SCHMIDT, P. N. D. A. S. A Qualidade de placas de circuito impresso confeccionadas a partir de poliestireno reciclado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, **2012**.
- (49) Piva, A. M.; Wiebeck, H. *Reciclagem Do Plástico*, 1a ed.; Artliber, Ed.; **2004**.
- (50) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *ABNT NBR 13230: Simbologia Indicativa de Reciclabilidade e Identificação de Materiais Plásticos*; **1994**.
- (51) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação*.; **2004**.
- (52) Green Max Intco Recuculing. Recycling EPS
<http://recyclingeps.com/category/eps-machine/> (acessado em 18-01-2017).
- (53) Aminudin, E.; Din, M. F. M.; Mohamad, Z.; Noor, Z. Z.; Iwao, K. A review on recycled expanded polystyrene waste as potential thermal reduction in building materials. *Int. Conf. Environ. Ind. Innov.* **2011**, 12, 113–118.
- (54) CASTRO, M. V.; ANTUNES, M. L. P. Incorporação de embalagens pós-consumo de poliestireno expandido (EPS) na produção de blocos de concreto. In *5th International Workshop | Advances in Cleaner Production – Academic Work*; São Paulo, **2015**.
- (55) Spinacé, M. A.; De Paoli, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*. **2005**. 65–72.
- (56) Amianti, M. Uso e aplicação do poliestireno expandido (EPS) reciclado para impermeabilização por impregnação de superfícies de concreto pré-fabricado. Dissertação de Mestrado. UFOP. **2005**.
- (57) Schmidt, P. N. S.; Cioffi, M. O. H.; Voorwald, H. J. C.; Silveira, J. L. Flexural Test on Recycled Polystyrene. *Procedia Eng.* **2011**, 10, 930–935.
- (58) CELLA, R. F. Reciclagem de Espumas Semi-Rígidas de Poliestireno Pela Dissolução Em Terpenos E Secagem Em Secador de Tambor, Universidade Federal de Santa Catarina, **2012**.
- (59) Associação Brasileira da Indústria Química. Meio Ambiente
<http://www.epsbrasil.eco.br/meio-ambiente.html> (acessado em 18-01-2017).
- (60) Michels, P. *Reciclagem do poliestireno realizado na empresa*

Termotécnica.; Amâncio, J. M. Joinville - SC. 14-04-2015.

- (61) Kannan, P.; Biernacki, J. J.; Visco, D. P. A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2007**, 78 (1), 162–171.
- (62) Chaukura, N.; Gwenzib, W.; Bunhuc, T.; Ruziwad, D. T.; Pumuree, I.; Chaukura, N.; Gwenzi, W.; Bunhu, T.; Ruziwa, D. T.; Pumure, I. Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: a review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, 107, 157–165.
- (63) IHS Markit. Chemical Economics Handbook
<https://www.ihsmarkit.com/products/polystyrene-chemical-economics-handbook.html> (acessado em 13-10-2016).
- (64) Tanobe, V. O. de A. Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as a sorbent material for oil spills. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**.
- (65) Behrendt, G.; Naber, B. W. The chemical recycling of polyurethanes (review). *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2009**, 44 (1), 3–23.
- (66) Celso, F. Obtenção, funcionalização e caracterização de IPN's compostas de poliuretano e poliestireno. Tese de Doutorado. UFRGS. **2003**.
- (67) Bain & Company. Potencial de Diversificação Da Indústria Química Brasileira. Relatório 4: Poliuretanos E Seus Intermediários. Rio de Janeiro **2014**, p 42.
- (68) Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. *Macromolecules*. **2015**. 3153–3165.
- (69) Vilar, W. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. **2004**.
- (70) Kubota, T. Purificação do biodiesel: desenvolvimento de materiais poliméricos uretânicos para remoção de contaminantes. Tese de Doutorado. UFPR. **2011**.
- (71) Lopes, L. P. C.; Rodrigues, L.; Domingos, I.; Ferreira, J.; Lemos, L. T.; Esteves, B. Production of polyurethane foams from bark wastes. *Int. J. Chem. Nucl. Mater. Met. Engineering* **2016**, 10 (8), 1056–1059.
- (72) Kumar, H.; Roopa, S.; Kendagannaswamy, B. K.; Aminabhavi, T. M. Computer simulation method for calculating concentration profiles in polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer network membranes. *J Appl Polym Sci* **2003**, 90, 122–128.
- (73) Cauich-rodríguez, J. V; Chan-chan, L. H.; Hernandez-sánchez, F.; Cervantes-uc, J. M. Degradation of polyurethanes for cardiovascular applications. In *Advances in Biomaterials Science and Biomedical*

Applications; **2012**. 51–82.

- (74) Raton, B.; New, L.; Washington, Y.; Thomson, T. Principles and applications polyurethanes as specialty chemicals. **2004**.
- (75) Grand View Research. Polyurethane (PU) foam market analysis by product (rigid foam, flexible foam), by application (bedding & furniture, transportation, packaging, electronics, footwear) and segment forecasts to 2024 <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-foam-market>> (acessado em: 18-01-2017).
- (76) Lopes, E.; Becker, D. Influência Do Uso Do Poliálcool Reciclado Obtido Pela Glicólise Na Preparação Da Espuma Rígida de Poliuretano. *Polímeros* **2012**, 22 (2), 200–205.
- (77) Nikkhah, A. A.; Zilouei, H.; Asadinezhad, A.; Keshavarz, A. Removal of Oil from Water Using Polyurethane Foam Modified with Nanoclay. *Chem. Eng. J.* **2015**, 262, 278–285.
- (78) QY Marketin Research. Global polyurethane foam market 2016 - Industry research report <<http://www.qymarketresearch.com/report/61893#table-of-content>> (acessado em: 18-01-2017).
- (79) IQS Directory. Industry information: polyurethane foam <<http://www.iqsdirectory.com/polyurethane-foam/>> (acessado em: 18-01-2017).
- (80) Bibikov, S. B.; Prokof, M. V. Composite Materials for Some Radiophysics Applications. **2011**.
- (81) Aneja, A. Structure-property relationships of flexible polyurethane foam. Pós-doutoramento. Virginia Polytechnic Institute and State University, **2002**.
- (82) Company, S. A.; Guhl, D. Alternatives to DBTL catalysts in polyurethanes a comparative study. **2015**.
- (83) Clemente, M.; Rocha, R. J.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. *Quim. Nova*. **2014**. 982–988.
- (84) Huang, S.-L.; Lai, J.-Y. Tensile property of modified hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64 (6), 1235–1245.
- (85) Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethane*. Rapra Technology Limited: **2008**.
- (86) Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C.; Seidl, P. R. Hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polym. Bull.* **1997**, 38, 327–332.
- (87) Coelho, C. C.; Sereda, L.; Akcelrud, L. Poliuretanos de polibutadieno líquido hidroxilado, di-isocianato de tolueno e etilenoglicol: comportamento mecânico e morfologia. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1994**. 22–27.

- (88) Mills, N. J. The high strain mechanical response of the wet kelvin model for open-cell foams. *Int. J. Solids Struct.* **2007**.
- (89) Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C.; Seidl, P. R. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polym. Bull.* **1997**, 38 (3), 311–318.
- (90) Jang, W. Y.; Kraynik, A. M.; Kyriakides, S. On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties. *Int. J. Solids Struct.* **2008**, 45, 1845–1875.
- (91) Serves, V. Espumas flexíveis de poliuretano à base de polióis à base de óleo de mamona etoxilado. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. **2007**.
- (92) Ferreira, E. M. M. Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto. PU - RJ. **2003**.
- (93) ZECK, S. E. C. Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB. Dissertação de Mestrado. UFPR. **2004**.
- (94) Sabbahi, A.; Vergnaud, J. M. Absorption of water by polyurethane foam: modelling and experiments. *Eur. Polym. J.* **1993**, 29 (9), 1243–1246.
- (95) Kolmakova, L. K.; Naimark, N. I.; Ev, B. V. V.; Fomenko, B. A.; Eva, E. V. I.; Zhegalova, N. N.; Ev, A. G. D.; Khlystalo, T. K. Diffusion and sorption of water vapour in polyurethane foam. **1990**. 2084–2088.
- (96) Jessop, P. G. Searching for green solvents. *Green Chem.* **2011**, 13 (6), 1391.
- (97) Ziaee, F.; Mobarakeh, H. S.; Nekoomanesh, M.; Arabi, H.; Journal, I. P.; Ziaee, F.; Salehi, H.; Nekoomanesh, M.; Arabi, H. NMR study of grafting polystyrene on low molecular weight polybutadiene in thermal polymerization. *Iran. Polym. J.* **2008**, 17, 379–388.
- (98) Huang, N.-J.; Sundberg, D. C. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. IV. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto vinyl-polybutadiene using benzoyl peroxide and AIBN initiators in solution polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, 33 (15), 2587–2603.
- (99) Huang, N.-J.; Sudberg, D. C. Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerisation 2. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using AIBN Initiator in solution polymerisation. *Journal Polym. Sci.* **1995**, 33, 2551–2570.
- (100) Mori, M.; Cassella, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Quim. Nova* **2009**, 32 (8), 2039–2045.
- (101) Tanobe, V. A. Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. Tese de Doutorado. UFPR. **2007**.

- (102) Moon, Y.; Chung, D.; Cho, W. Expanded polystyrene recycling and heat extruding system, **2008**.
- (103) Silverstein, R. .; Webster, F. .; Kiemle, D. . *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7^a ed.; **2012**.
- (104) Polito, W. L. Aplicações da espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier para especiação isomérica de polibutadienos hidroxilados utilizados na síntese de polímeros PU-propelentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1997**, 37–43.
- (105) Mattos, E. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Iha, K. Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético. *Polímeros* **2004**, 14 (2), 63–68.
- (106) Oliveira, V. M. S. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. Dissertação de Mestrado. PUC-RS. **2008**.
- (107) DGA-PCU-SUINFRA-UFPR. Divisão de Gestão Ambiental
<<https://docs.ufpr.br/~dga.pcu/>> (acessado em: 18-02-2015).

APÊNDICES

APÊNDICE I

Espectros, na região do infravermelho, do estireno obtido comercialmente e do estireno purificado por destilação

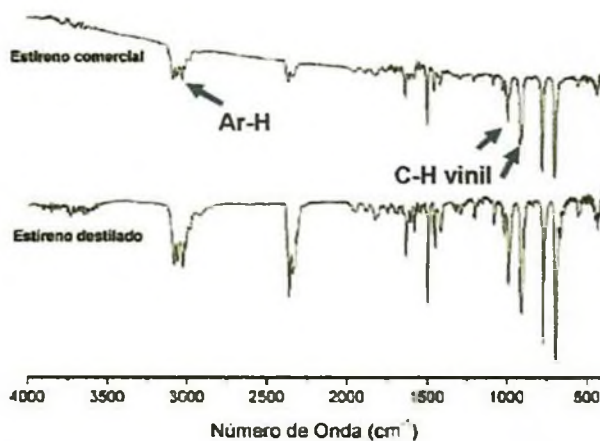


Figura 63 - Comparação entre os espectros na região do infravermelho do estireno comercial e estireno purificado. (Filme líquido. Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

APÊNDICE II

Caracterização das dispersões de poliestireno por viscosidade aparente

As viscosidades aparentes, mostradas na Tabela 7, foram utilizadas somente para caracterizar cada dispersão de poliestireno. A análise desta parte experimental não foi realizada posteriormente porque as dispersões não foram eficientes na compatibilização do PBH com o PS.

Tabela 7 - Dispersões preparadas para utilização na mistura com PBH

Solvente puro	Concentração EPS-P (% m/m)	Viscosidade (cP)
Sol _{Tol}	33	1141
Sol _{Sty}	33	1642
Sol _{AcOEt}	33	906
Mistura de solventes (proporção em % m/m)	Concentração EPS-P (% m/m)	Viscosidade (cP)
Sol _{Sty+Tol (90/10)}	33	1478
Sol _{Sty+Tol (60/40)}	33	1010
Sol _{AcOEt+Tol (60/40)}	33	785
Sol _{AcOEt+Tol (90/10)}	33	1070
Sol _{AcOEt+Sty (80/20)}	33	1090

APÊNDICE III

Espectros, na região do infravermelho, dos poliestirenos produzidos como referências

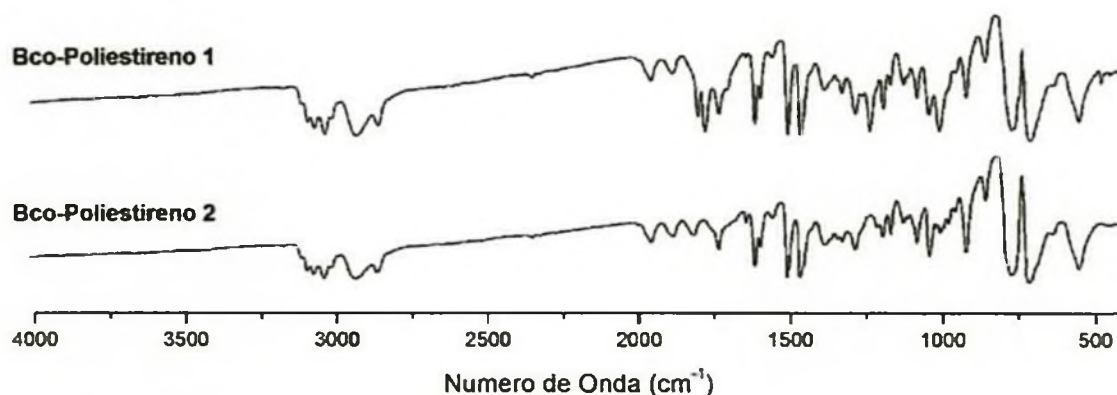


Figura 64 - Comparação dos espectros dos brancos de poliestireno na região do infravermelho. (Pastilha de KBr. Faixa: 4000 - 500 cm^{-1} . Varreduras por minuto: 16. Resolução: 4 cm^{-1})

APÊNDICE IV

Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos poliestirenos sintetizados como brancos, comparados com o espectro do monômero estireno

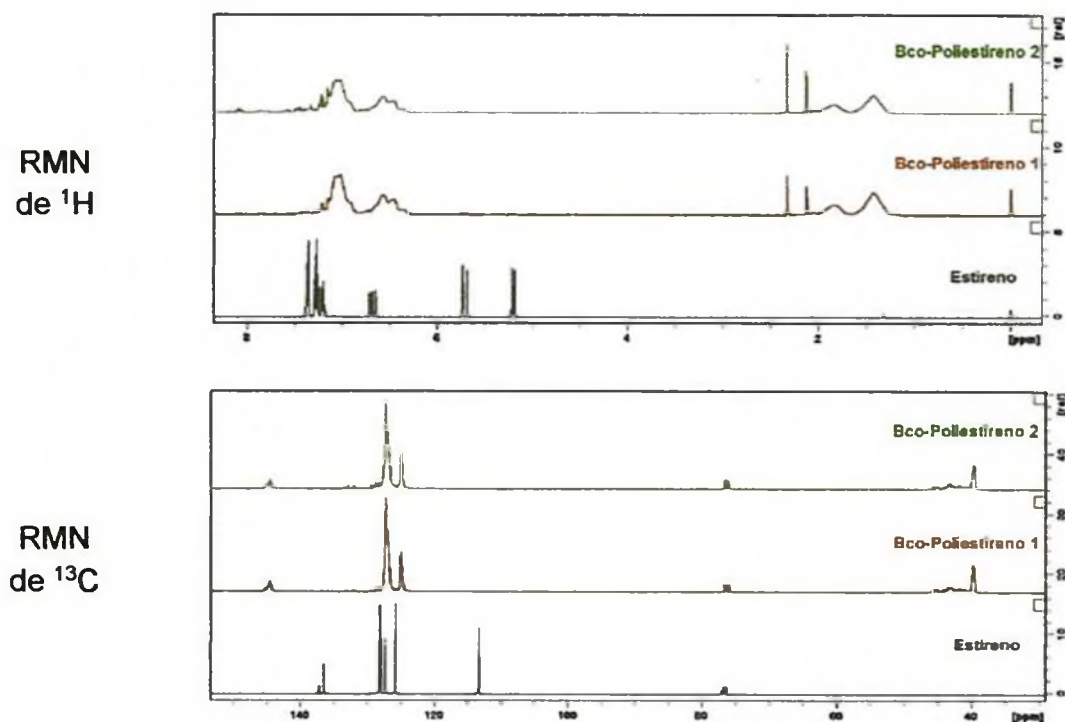


Figura 65 – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos brancos de poliestireno comparados com os espectros de estireno. (CDCl_3/TMS , 25°C e 400 MHz)

APENDICE V

Gestão de resíduos

Principais procedimentos adotados para gestão dos resíduos produzidos durante este trabalho:

- A. Consultar as normas da Divisão de Gestão Ambiental da UFPR. ¹⁰⁷
- B. Lavagem das vidrarias:
 - 1. Escoamento do material residual sobre toalha de papel.
 - 2. Lavagens utilizando tolueno, acetona e água.
 - 3. Lavagem na pia.
- C. Resíduos recicláveis contaminados e resíduo de lavagem: destinados para os recipientes próprios de acondicionamento mostrados na Figura 66.
- D. Resíduos recicláveis (plástico, papel e metal): destinados ao lixo comum.
- E. Resíduos perfurocortantes: recipiente próprio do laboratório LAMAP.



Figura 66 - Recipientes utilizados para o acondicionamento dos resíduos Classe I e recicláveis contaminados ⁵¹.

A identificação dos recipientes de acondicionamento e a sua entrada no depósito de resíduos do Departamento foi relacionada no

Quadro 5 - Identificação dos recipientes de armazenamento de resíduos e data de entrada no depósito.

TIPO DE ARMAZENAMENTO	LACRE	ENTRADA NO DEPÓSITO
Caixa de papelão	0004621	02/06/16
Caixa de papelão	0004698	02/06/16
Caixa de papelão	0004697	10/02/17
Bombona de sólido	0003409	10/02/17
Bombona de líquido	0004620	02/06/16
Bombona de líquido	0003714	02/06/16
Bombona de líquido	0003768	18/07/16
Bombona de líquido	0003724	10/02/17
Bombona de líquido	0003769	10/02/17

Com a finalidade de identificar os riscos associados à manipulação de algumas das substâncias perigosas mais utilizadas neste trabalho, foi gerado o Quadro 6 que relaciona a substância com seu pictograma GHS (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals).

Quadro 6 - Relação da utilização e classificação GHS de algumas substâncias perigosas mais utilizadas neste trabalho.

Utilização	Substância	Pictograma
Solvente	Acetato de Etila	
Como reagente e em lavagem de vidrarias	Acetona	
Reagente	AIBN	
Reagente	Estireno	
Reagente	MDI	
Purificação de produto	Metanol	
Reagente	Peróxido de Benzoíla	
Como reagente e em lavagem de vidrarias	Tolueno	